



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年10月20日

出願番号

Application Number:

特願2000-320730

出願人

Applicant(s):

キヤノン株式会社

RECEIVED  
OCT 30 2001  
TC 2800 MAIL ROOM

2001年 8月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office



出証番号 出証特2001-3075884

【書類名】 特許願

【整理番号】 4322015

【提出日】 平成12年10月20日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D 11/00  
B41J 02/01  
B41M 05/00

【発明の名称】 蛍光インク、該インクを用いたインクカートリッジ、記録ユニット、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置

【請求項の数】 15

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 袴田 慎一

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 永嶋 聡

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤノン株式会社  
社内

    【氏名】 小池 祥司

【特許出願人】

    【識別番号】 000001007

    【氏名又は名称】 キヤノン株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100077698

    【弁理士】

【氏名又は名称】 吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】 100098707

【弁理士】

【氏名又は名称】 近藤 利英子

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-239694

【出願日】 平成12年 8月 8日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010135

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703883

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蛍光インク、該インクを用いたインクカートリッジ、記録ユニット、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも色材と、これを溶解するための水性液媒体とを有するインクジェット用インクにおいて、色材として、C. I. アシッドレッド52と、少なくとも1種の直接染料とを含み、C. I. アシッドレッド52の含有量がインク全量に対して0.1～0.4重量%であり、直接染料の含有量がインク全量に対して0.15～0.4重量%であり、且つ、アシッドレッド52に対して直接染料が1.6重量倍以下の範囲で含有されることを特徴とする蛍光インク。

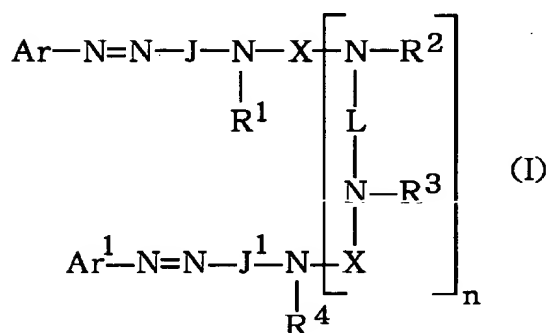
【請求項2】 直接染料が、2以上のアゾ基を有する染料である請求項1に記載の蛍光インク。

【請求項3】 直接染料が、2量体構造を有する請求項2に記載の蛍光インク。

【請求項4】 直接染料の色調が、 $L^*a^*b^*$ 表示系で、 $a^*$ が-20以上60以下、 $b^*$ が-5以上60以下、且つ、 $\sqrt{a^2 + b^2}$ が30以上の範囲である請求項1～3のいずれか1項に記載の蛍光インク。

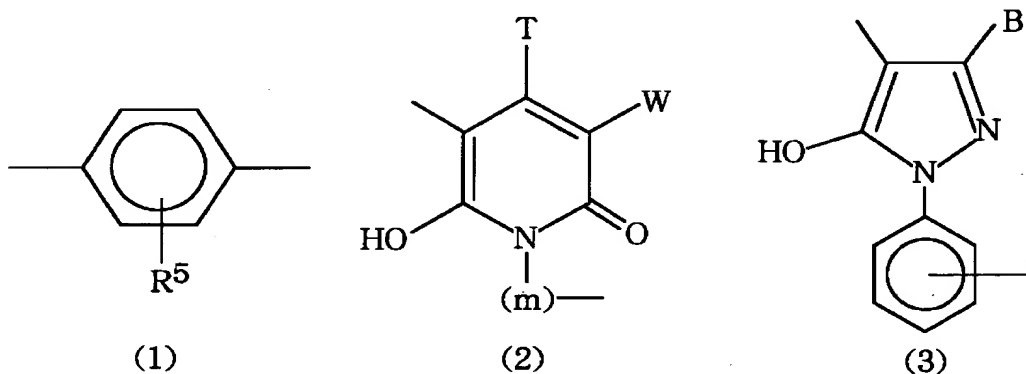
【請求項5】 直接染料が、遊離酸の状態の下記一般式(I)で示される染料である請求項2に記載の蛍光インク。

【化1】



[式 (I) 中、 $A_r$  及び  $A_r^1$  は夫々、アリール基又は置換アリール基を示し、 $A_r$  及び  $A_r^1$  の少なくとも 1 つは、 $COOH$  又は  $COSH$  から選ばれる置換基を有する。 $J$  及び  $J^1$  は夫々、下記一般式 (1)、(2) 及び (3) からなる群から選ばれる構造からなる

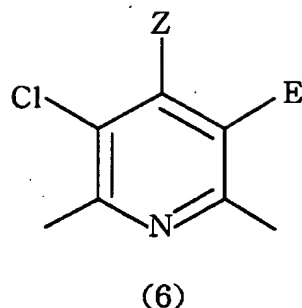
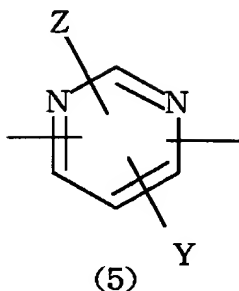
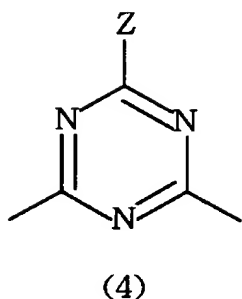
## 【化 2】



(式 (1) 中、 $R^5$  は、独立的に、 $H$ 、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、 $CN$ 、ウレイド及び  $NHCO R^6$  から選択される。該  $R^6$  は、 $H$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基及び置換アラルキル基から選択される。式 (2) 中、 $T$  は、アルキル基を示し、 $W$  は、 $H$ 、 $CN$ 、 $CONR^{10}R^{11}$ 、ピリジウム及び  $COOH$  から選択される。 $(m)$  は、炭素数 2～8 のアルキレン鎖を示す。 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は夫々、 $H$ 、アルキル基及び置換アルキル基から選択される。式 (3) 中、 $B$  は、 $H$ 、アルキル基及び  $COOH$  から選択される。))。

又、式 (I) 中の  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は夫々、 $H$ 、アルキル基及び置換アルキル基から選択され、 $L$  は、2 価の有機結合基を示し、 $n$  は、0 又は 1 を示す。 $X$  は、カルボニル基又は下記一般式 (4)、(5) 又は (6) のいずれかの構造からなる。

## 【化 3】



(式(4)～(6)中、Zは、 $\text{OR}^7$ 、 $\text{SR}^7$ 及び $\text{NR}^8\text{R}^9$ から選択され、YはH、Cl、CN及びZから選択され、Eは、Cl及びCNから選択される。 $\text{R}^7$ 、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は夫々、H、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基及び置換アラルキル基から選択される。更に、 $\text{R}^8$ 及び $\text{R}^9$ は、これらが結合された窒素原子と共に5員環又は6員環を形成する場合もある。)

且つ、一般式(I)が $\text{SO}_3\text{H}$ 基をもたない場合は、少なくとも2つの $\text{COOH}$ 基又は $\text{COSH}$ 基から選ばれる基を有し、一般式(I)が $\text{SO}_3\text{H}$ 基をもつ場合は、 $\text{COOH}$ 基又は $\text{COSH}$ 基から選ばれる基が少なくとも $\text{SO}_3\text{H}$ 基の数と同数以上有する。]

【請求項6】 水性液媒体が、水を含んでいる請求項1～5のいずれか1項に記載の蛍光インク。

【請求項7】 水の含有量が、インクの全重量に対して10～95重量%である請求項6に記載の蛍光インク。

【請求項8】 水性液媒体が、水溶性有機溶剤を含んでいる請求項1に記載の蛍光インク。

【請求項9】 水溶性有機溶剤の含有量が、インクの全重量に対して50重量%以下である請求項8に記載の蛍光インク。

【請求項10】 インクを収容したインク収容部、該インクを吐出させるためのヘッド部を備えた記録ユニットにおいて、上記インクが請求項1～9のいずれか1項に記載のインクであることを特徴とする記録ユニット。

【請求項 1 1】 インクを収容したインク収容部とヘッド部を一体として備えたインクカートリッジにおいて、上記インクが請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のインクであることを特徴とするインクカートリッジ。

【請求項 1 2】 インクにエネルギーを与えて、インクを飛翔させて行うインクジェット記録方法において、上記インクが請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項 1 3】 エネルギーが、熱エネルギーである請求項 1 2 に記載のインクジェット記録方法。

【請求項 1 4】 インクを収容したインク収容部と、該インクを熱エネルギーの作用によりインク滴として吐出させるためのヘッド部を有する記録ユニットを備えたインクジェット記録装置において、上記インクが請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項 1 5】 インクを収容したインク収容部とインクを熱エネルギーの作用により吐出させるためのヘッド部とを一体として備えたインクカートリッジを備えたインクジェット記録装置において、上記インクが請求項 1 ～ 9 のいずれか 1 項に記載のインクであることを特徴とするインクジェット記録装置。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、蛍光性を示す画像の形成が可能な蛍光インク、該インクを用いる、インクユニット、インクカートリッジ、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

インクジェット記録方法には、例えば、静電吸引方法、ピエゾ素子による機械的振動又は変位を利用する方法、インクを加熱することにより気泡を発生させ、このときに発生する圧力を利用する方法等、様々のインク吐出方法がある。近年、これらの技術を利用し、様々な用途で使用可能なインクが求められている。かかる用途は、単に美麗な有色画像を形成することに留まらず、例えば、インクに

蛍光性を持たすことで、文字、数字、記号、バーコード等の情報を記録媒体に記録し、適当な波長の紫外光を照射することにより蛍光インクを発光させて、可視情報以外の情報（例えば、セキュリティ情報等）を付与する技術展開が提案されている。

## 【0003】

水性インク中で使用が可能な水溶性の蛍光性染料としては、例えば、C. I.（カラーインデックスナンバー）ベーシックレッド1、C. I. ベーシックレッド2、C. I. ベーシックレッド9、C. I. ベーシックレッド12、C. I. ベーシックレッド13、C. I. ベーシックレッド14、C. I. ベーシックレッド17、C. I. アシッドレッド51、C. I. アシッドレッド52、C. I. アシッドレッド92、C. I. アシッドレッド94、C. I. ベーシックバイオレット1、C. I. ベーシックバイオレット3、C. I. ベーシックバイオレット7、C. I. ベーシックバイオレット10及びC. I. ベーシックバイオレット14等が挙げられる。

## 【0004】

これらの中で、励起波長が260nm付近、発光が580～640nmであるC. I. アシッドレッド52は、蛍光強度が非常に強く、又、水に対する溶解性も非常に良好で、更には、他の塩基性蛍光染料等に比べ安全性にも特に問題がないために、インクジェット用の蛍光インクの色材として非常に適した染料である。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、C. I. アシッドレッド52は、耐水性が非常に悪いために、かかる染料を含むインクジェット用蛍光インクで形成した印字物は、水に触れると、蛍光性という特徴が無くなるばかりでなく、印字した内容も完全に消失してしまうといった問題があった。

## 【0006】

従って、本発明の目的は、蛍光強度の強い画像を与え、しかも、耐水性が良好な印字物の形成が可能な蛍光インク、特に、蛍光強度の強い良好な色調の赤色画



像を与え、しかも、耐水性が良好な印字物の形成が可能な蛍光インク、これらの蛍光インクを用いたインクユニット、インクカートリッジ、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

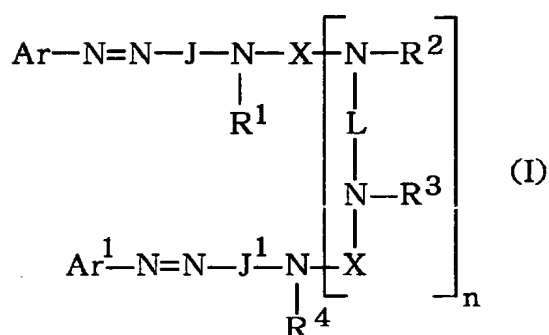
上記の目的は、以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、少なくとも色材と、これを溶解するための水性液媒体とを有するインクジェット用インクにおいて、色材として、C. I. アシッドレッド52と、少なくとも1種の直接染料とを含み、C. I. アシッドレッド52の含有量がインク全量に対して0.1～0.4重量%であり、直接染料の含有量がインク全量に対して0.15～0.4重量%であり、且つ、アシッドレッド52に対して直接染料が1.6重量倍以下の範囲で含有されることを特徴とする蛍光インクである。

【0008】

又、本発明の好ましい形態としては、インクに含有させる直接染料の染料分子の構造が、2以上のアゾ基を有するもの、又、2量体構造を有するもの、更には、インクに直接染料を含有させた場合に併存するC. I. アシッドレッド52の蛍光性を阻害しにくい、直接染料の色調が、 $L^*a^*b^*$ 表示系で、 $a^*$ が-20以上60以下、 $b^*$ が-5以上60以下、且つ、 $\sqrt{a^{*2} + b^{*2}}$ が30以上の範囲であるもの、更に具体的な形態としては、上記直接染料として、遊離酸の状態下記一般式(I)で示される構造の染料を使用した蛍光インクが挙げられる。

【0009】

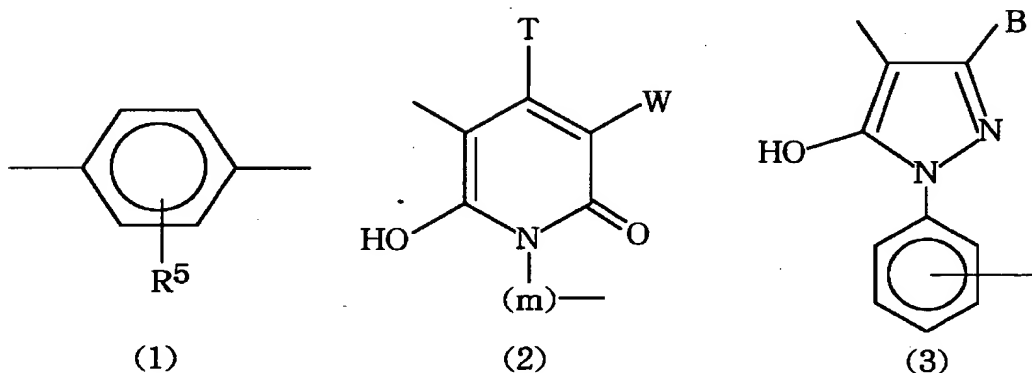
【化4】



〔式 (I) 中、 $Ar$  及び  $Ar^1$  は夫々、アリール基又は置換アリール基を示し、 $Ar$  及び  $Ar^1$  の少なくとも 1 つは、 $COOH$  又は  $COSH$  から選ばれる置換基を有する。 $J$  及び  $J^1$  は夫々、下記一般式 (1)、(2) 及び (3) からなる群から選ばれる構造からなる

【0010】

〔化 5〕



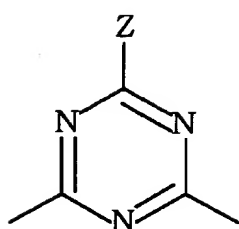
(上記式 (1) 中、 $R^5$  は、独立的に、 $H$ 、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、 $CN$ 、ウレイド及び  $NHCO R^6$  から選択される。該  $R^6$  は、 $H$ 、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基及び置換アラルキル基から選択される。上記式 (2) 中、 $T$  は、アルキル基を示し、 $W$  は、 $H$ 、 $CN$ 、 $CONR^{10}R^{11}$ 、ピリジウム及び  $COOH$  から選択される。 $(m)$  は、炭素数 2～8 のアルキレン鎖を示す。 $R^{10}$  及び  $R^{11}$  は夫々、 $H$ 、アルキル基及び置換アルキル基から選択される。上記式 (3) 中、 $B$  は、 $H$ 、アルキル基及び  $COOH$  から選択される。))。

【0011】

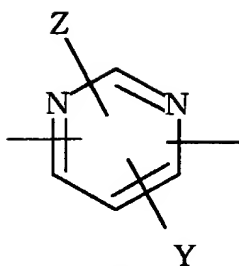
又、式 (I) 中の  $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$  及び  $R^4$  は夫々、 $H$ 、アルキル基及び置換アルキル基から選択され、 $L$  は、2 価の有機結合基を示し、 $n$  は、0 又は 1 を示す。 $X$  は、カルボニル基又は下記一般式 (4)、(5) 又は (6) のいずれかの構造からなる。

【0012】

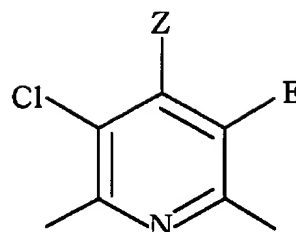
【化6】



(4)



(5)



(6)

(上記式(4)～(6)中、Zは、 $OR^7$ 、 $SR^7$ 及び $NR^8R^9$ から選択され、YはH、Cl、CN及びZから選択され、Eは、Cl及びCNから選択される。 $R^7$ 、 $R^8$ 及び $R^9$ は夫々、H、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基及び置換アラルキル基から選択される。更に、 $R^8$ 及び $R^9$ は、これらが結合された窒素原子と共に5員環又は6員環を形成する場合もある。)

更に、一般式(I)が $SO_3H$ 基をもたない場合は、少なくとも2つの $COOH$ 基又は $COSH$ 基から選ばれる基を有し、一般式(I)が $SO_3H$ 基をもつ場合は、 $COOH$ 基又は $COSH$ 基から選ばれる基が少なくとも $SO_3H$ 基の数と同数以上有する。】。

【0013】

更に、本発明の好ましい形態としては、上記の蛍光インクを用いたインクカートリッジ、記録ユニット、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置である。

【0014】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の好ましい実施の形態を挙げて本発明を詳細に説明する。

本発明の蛍光インクは、色材として、C. I. アシッドレッド52と、少なくとも1種の直接染料が含まれていることを特徴とする。本発明では、蛍光インクの必須成分として、先に挙げたような数ある蛍光性を有する染料の中から、蛍光

強度が非常に強く、又、水に対する溶解度も非常に良好な C. I. アシッドレッド 52 を使用することを選択した。

#### 【 0 0 1 5 】

しかしながら、前述したように、この染料を単独で使用するインクとした場合に、形成した印字物の耐水性が非常に弱いという問題があった。これに対して、本発明者らは、鋭意検討した結果、先ず、蛍光強度の強い画像を与え、しかも印字物が水に触れた場合においても、印字した内容が消えることがない蛍光インクとするためには、色材として、上記 C. I. アシッドレッド 52 に加えて、直接染料を少なくとも 1 種混合させ、且つ、C. I. アシッドレッド 52 と直接染料とを特定の量で含有させることが有効であることを知見して本発明に至った。

#### 【 0 0 1 6 】

更に、本発明者らは、印字物の耐水性が良好であって、しかも、蛍光強度の強い赤色の画像を与えることのできるインクについて検討を重ねた結果、併用させる直接染料を選択する場合に、色調が、 $L^*a^*b^*$  表示系で、 $a^*$  が -20 以上 60 以下、 $b^*$  が -5 以上 60 以下、且つ、 $\sqrt{a^2 + b^2}$  が 30 以上の範囲で示される色材を使用することが有効であることを見いだした。ここで、上記の値は、ジエチレングリコール 30 重量%、色材 5 重量% 及び水 65 重量% を含むインクを、記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置 BJC-4000 (キヤノン製) を用いて、普通紙 (キヤノン製 PB ペーパー) に 100% のベタ印字を行い、村上色彩 (株) の分光測色システム CMS-500 により、JIS Z 8722 に準じて、色彩の測定を行った時の数値である。

#### 【 0 0 1 7 】

又、本発明者らは、種々の直接染料について検討した結果、特に、染料分子の構造が、2 以上のアゾ基を有し、且つ、2 量体構造を有するもの、更に具体的には、先に挙げた一般式 (I) で表される染料を併用すれば、特に耐水性に優れた印字物が得られ、又、他の染料を併用させた場合に比べて、C. I. アシッドレッド 52 の蛍光性が顕しく阻害されることがない点でも好ましく、更には、蛍光赤色インクとして使用する場合には最適な色味を有するものとなるため、この点

でも好適であることがわかった。

以下、本発明の蛍光インクの構成材料について説明する。

#### 【0018】

本発明の蛍光インクにおいて、C. I. アシッドレッド52と併用可能な直接染料について説明する。直接染料は、水溶液から直接、木綿やレーヨン等の植物性繊維（セルロース繊維）に染着する染料であり、その大部分はアゾ系の染料であって、一般的に、同一平面上にあって両端に $-NH_2$ 、 $-OH$ を有する共役系の長く連なった細長い分子からなり、スルホン酸基又はカルボン酸基を有する構造をしている。具体的には、例えば、ダイレクトイエロー12、ダイレクトイエロー24、ダイレクトイエロー26、ダイレクトイエロー44、ダイレクトイエロー86、ダイレクトイエロー87、ダイレクトイエロー98、ダイレクトイエロー100、ダイレクトイエロー130、ダイレクトイエロー86、ダイレクトイエロー132、ダイレクトイエロー142、ダイレクトレッド1、ダイレクトレッド4、ダイレクトレッド13、ダイレクトレッド17、ダイレクトレッド23、ダイレクトレッド28、ダイレクトレッド31、ダイレクトレッド62、ダイレクトレッド79、ダイレクトレッド80、ダイレクトレッド81、ダイレクトレッド89、ダイレクトレッド227、ダイレクトレッド240、ダイレクトレッド242、ダイレクトレッド243、ダイレクトブルー6、ダイレクトブルー22、ダイレクトブルー25、ダイレクトブルー71、ダイレクトブルー78、ダイレクトブルー86、ダイレクトブルー90、ダイレクトブルー106、ダイレクトブルー199、ダイレクトブラック51、195、ダイレクトグリーン11、21、34、42、60、C. I. ダイレクトオレンジ1、2、5、6、7、8、15、29、31、33、63、85、90、96、102、104、ダイレクトブラウン2、58、59、60、73、112、167、168、179及び185等が挙げられる。

#### 【0019】

本発明者らの検討によれば、以上のような直接染料の中でも、アゾ基を2つ持つ、2量体構造を有するものが特に耐水性に優れているため、このような構造を有する染料を使用することが好ましいことがわかった。これは、上記のような構

造を有する染料は、単体の染料構造が対称であるがゆえに立体配置をとり易く、このために染料分子同士の分子間力が強くなり、この結果、このようなインクを色材として含有するインクで形成した記録物は、耐水性が向上するものと考えられる。本発明の蛍光インクで形成した印字物が水と接触した場合に、印字した内容が消えないようにするという本発明の目的に対しては、上記したいずれの染料も適宜に使用することができ、特に限定されない。

## 【 0 0 2 0 】

更に、本発明の蛍光インクにおいては、C. I. アシッドレッド 5 2 と併用する直接染料を選択する場合に、その色調が、 $L^*a^*b^*$  表示系で、 $a^*$  が - 2 0 以上 6 0 以下、 $b^*$  が - 5 以上 6 0 以下、且つ、 $\sqrt{(a^2 + b^2)}$  が 3 0 以上の範囲で示されるような少なくとも 1 種の色材を選択して混合させることが好ましい。

## 【 0 0 2 1 】

具体的には、例えば、ダイレクトイエロー 1 2、ダイレクトイエロー 2 4、ダイレクトイエロー 2 6、ダイレクトイエロー 4 4、ダイレクトイエロー 8 6、ダイレクトイエロー 8 7、ダイレクトイエロー 9 8、ダイレクトイエロー 1 0 0、ダイレクトイエロー 1 3 0、ダイレクトイエロー 8 6、ダイレクトイエロー 1 3 2、ダイレクトイエロー 1 4 2、ダイレクトレッド 1、ダイレクトレッド 4、ダイレクトレッド 1 3、ダイレクトレッド 1 7、ダイレクトレッド 2 3、ダイレクトレッド 2 8、ダイレクトレッド 3 1、ダイレクトレッド 6 2、ダイレクトレッド 7 9、ダイレクトレッド 8 0、ダイレクトレッド 8 1、ダイレクトレッド 8 9、ダイレクトレッド 2 2 7、ダイレクトレッド 2 4 0、ダイレクトレッド 2 4 2、ダイレクトレッド 2 4 3、ダイレクトオレンジ 1、2、5、6、7、8、1 5、2 9、3 1、3 3、6 3、8 5、9 0、9 6、1 0 2 及び 1 0 4 等が挙げられる。

## 【 0 0 2 2 】

本発明者らの検討によれば、C. I. アシッドレッド 5 2 と少なくとも 1 種の直接染料を併用して本発明のインクを調製する場合に、その色調が、 $L^*a^*b^*$  表示系で、 $a^*$ 、 $b^*$  及び  $\sqrt{(a^2 + b^2)}$  の値が前記した範囲で示される色材を使用すれば、C. I. アシッドレッド 5 2 の蛍光性を阻害することが少ないことが

わかった。これに対し、前記した範囲外の値を示す色調の染料は、C. I. アシッドレッド 52 の蛍光スペクトル 600 nm 付近に最大吸収波長を持つため、C. I. アシッドレッド 52 の蛍光強度を、その色材の吸光が打ち消してしまうため、蛍光強度を阻害する傾向が高いものと考えられる。又、更に、色調を示す値が前記した範囲内にある染料を使用すると、インクの色味が赤色となり、蛍光赤色インクとして最適なものとなるため、この点からも前記した色調の直接染料を選択して使用することが好ましい。

## 【0023】

更に、本発明の蛍光インクは、下記一般式 (I) で示される直接染料を少なくとも 1 種含んで構成されたものであることがより好ましい。本発明者らの検討によれば、一般式 (I) で示される染料は、その構造式からわかるように、多くの COOH 基を有しており、特に酸性から中性領域の紙等に印字した場合に、耐水性に優れた印字物を与えることがわかった。又、一般式 (I) で表される染料は、他の染料に比べて、C. I. アシッドレッド 52 と併用させた場合に、C. I. アシッドレッド 52 の蛍光性が顕しく阻害されることがないため、この点からも好ましいことがわかった。

## 【0024】

即ち、C. I. アシッドレッド 52 は、最大励起波長が 253 nm であり、かかる波長のエネルギーを吸収して励起し、600 nm に最大蛍光波長を有し、強い蛍光色を有するが、C. I. アシッドレッド 52 と併用する直接染料も、253 nm 近傍に僅かな吸収を有するものがある。このような直接染料を併用すると、C. I. アシッドレッド 52 の強い蛍光強度を損なうことが生じる場合がある。しかし、本発明で使用する下記一般式 (I) で示される直接染料を用いれば、このような現象を殆ど生じることがない。

## 【0025】

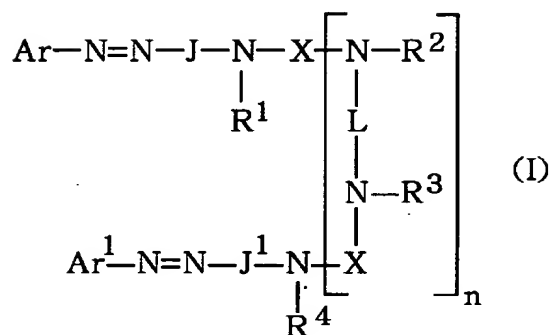
しかし、この一般式 (I) で表される染料はイエロー染料であるため、併用させる染料が、これだけであると、印字物が水に触れた時に印字した内容が判別しにくくなる恐れがある。従って、この場合においても、はっきりと内容を判別できるようにするためには、先に挙げた直接染料から適宜に選択して、更に併用さ

せることが好ましい。

【0026】

以下、下記的一般式（I）で示される染料について詳細に説明する。

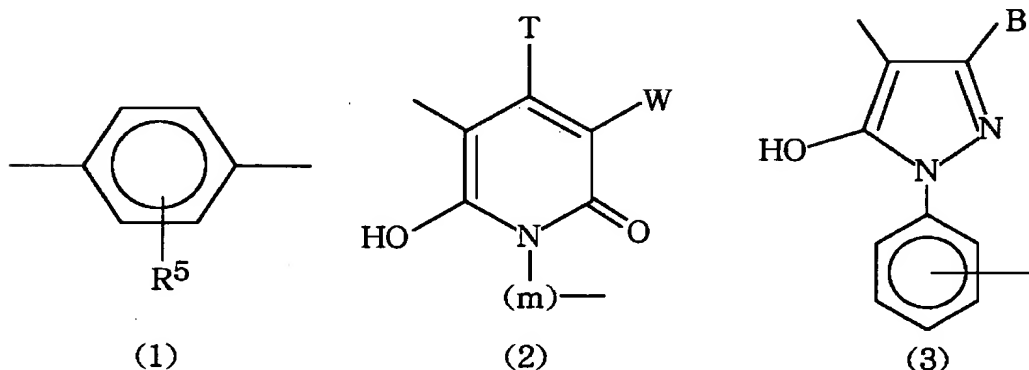
【化7】



〔式（I）中、Ar及びAr<sup>1</sup>は夫々、アリール基又は置換アリール基を示し、Ar及びAr<sup>1</sup>の少なくとも1つは、COOH又はCOS<sup>1</sup>Hから選ばれる置換基を有する。J及びJ<sup>1</sup>は夫々、下記一般式（1）、（2）及び（3）からなる群から選ばれる構造からなる

【0027】

【化8】



（式（1）中、R<sup>5</sup>は、独立的に、H、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン、CN、ウレイド及びNHCO<sup>6</sup>Rから選択される。該R<sup>6</sup>は、H、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基及



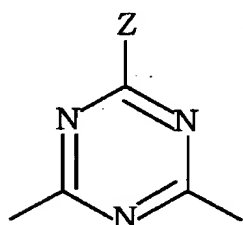
び置換アラルキル基から選択される。式(2)中、Tは、アルキル基を示し、Wは、H、CN、CONR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>、ピリジウム及びCOOHから選択される。(m)は、炭素数2～8のアルキレン鎖を示す。R<sup>10</sup>及びR<sup>11</sup>は夫々、H、アルキル基及び置換アルキル基から選択される。式(3)中、Bは、H、アルキル基及びCOOHから選択される。))。

## 【0028】

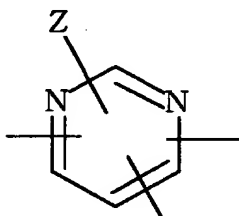
又、式(I)中のR<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>は夫々、H、アルキル基及び置換アルキル基から選択され、Lは、2価の有機結合基を示し、nは、0又は1を示す。Xは、カルボニル基又は下記一般式(4)、(5)又は(6)のいずれかの構造からなる。

## 【0029】

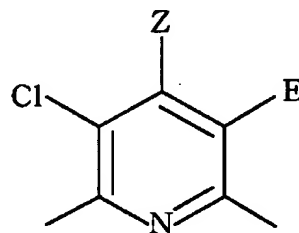
## 【化9】



(4)



(5)



(6)

(式(4)～(6)中、Zは、OR<sup>7</sup>、SR<sup>7</sup>及びNR<sup>8</sup>R<sup>9</sup>から選択され、YはH、Cl、CN及びZから選択され、Eは、Cl及びCNから選択される。R<sup>7</sup>、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は夫々、H、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基及び置換アラルキル基から選択される。更に、R<sup>8</sup>及びR<sup>9</sup>は、これらが結合された窒素原子と共に5員環又は6員環を形成する場合もある。)

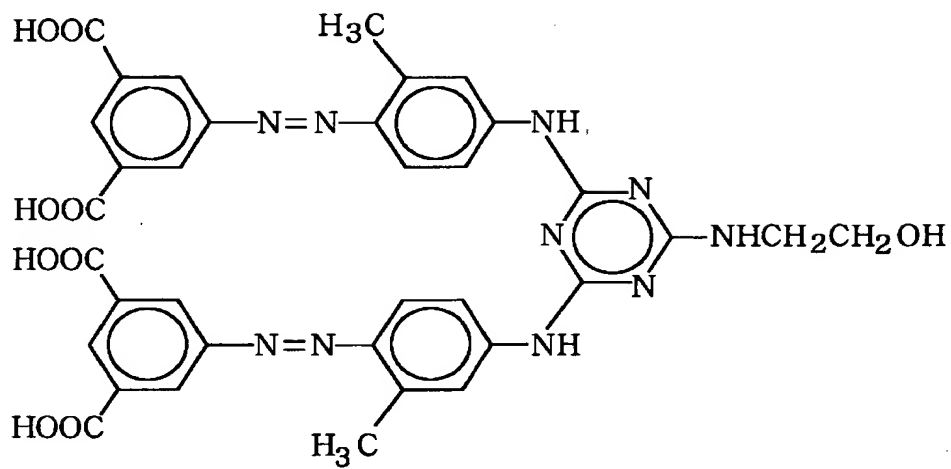
且つ、一般式(I)がSO<sub>3</sub>H基をもたない場合は、少なくとも2つのCOOH基又はCOS H基から選ばれる基を有し、一般式(I)がSO<sub>3</sub>H基をもつ場合は、COOH基又はCOS H基から選ばれる基が少なくともSO<sub>3</sub>H基の数と同数以上有する。]

【 0 0 3 0 】

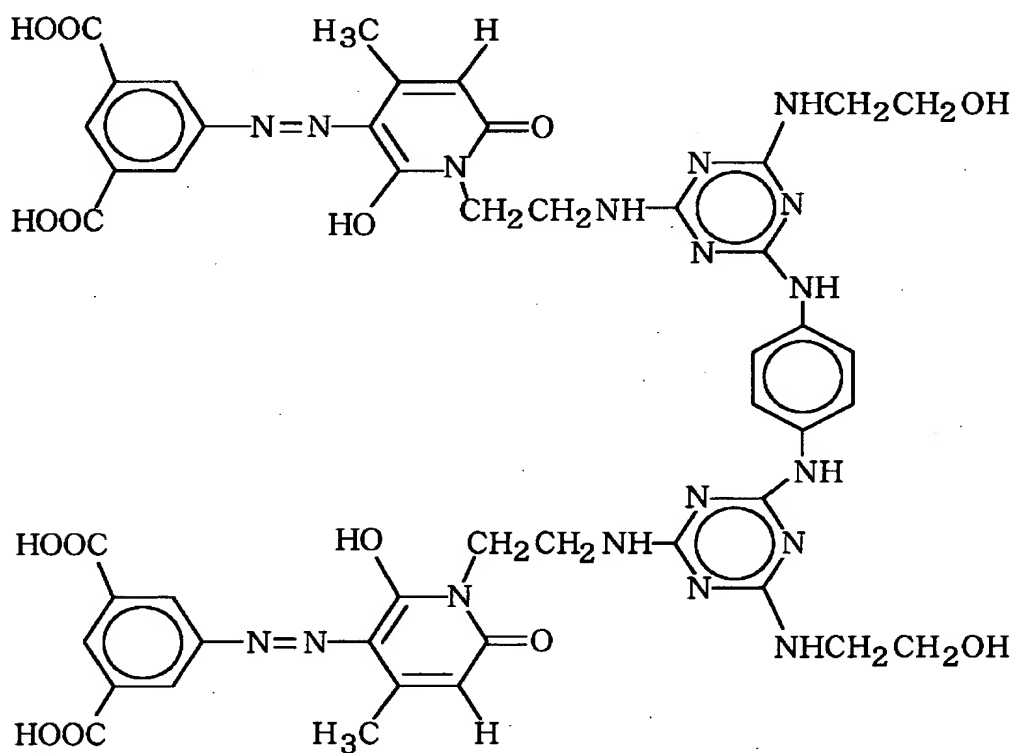
上記一般式（I）に含まれる染料としては、具体的には、例えば、以下に示すものが挙げられる。

【化 1 0】

染料 1



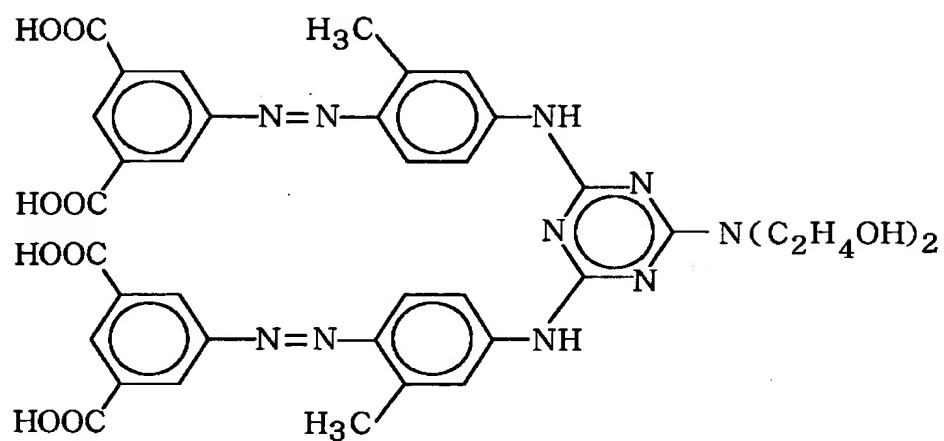
染料 2



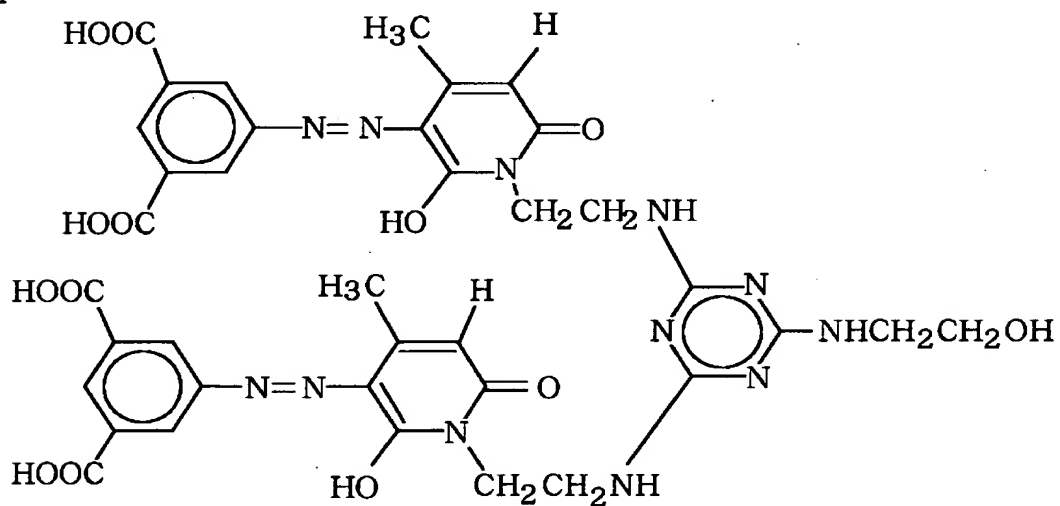
【0 0 3 1】

【化 1 1】

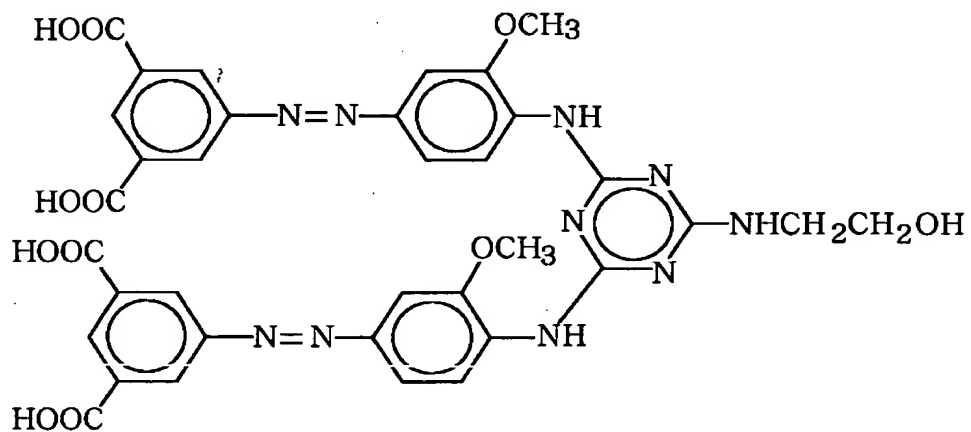
染料 3



染料 4



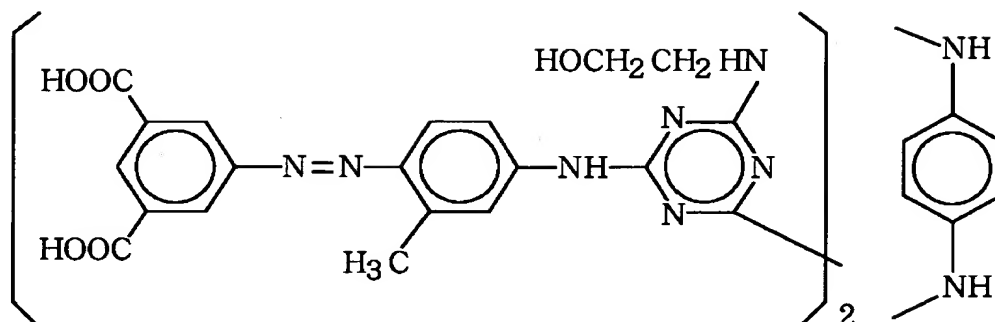
染料 5



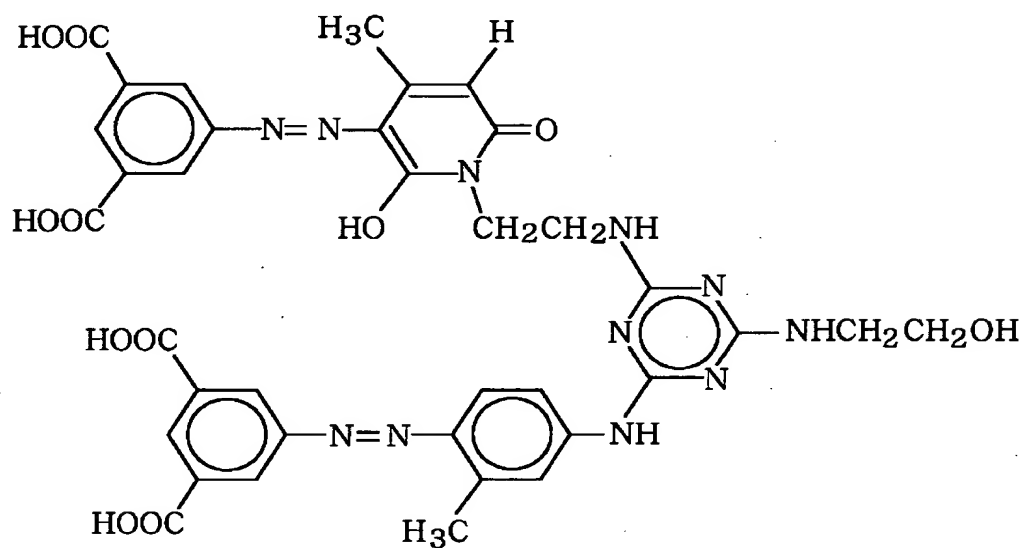
【0 0 3 2】

【化 1 2】

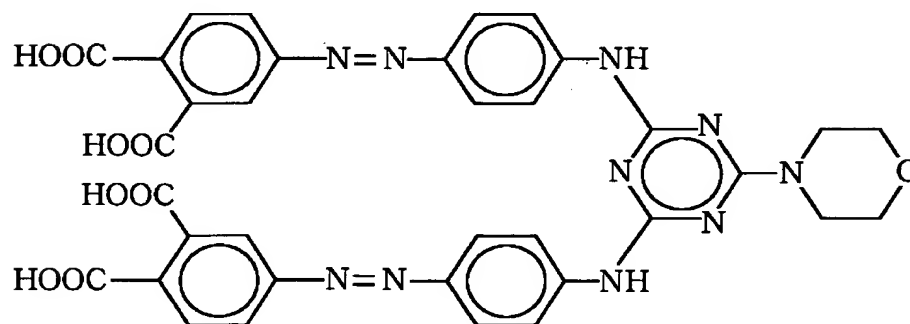
染料 6



染料 7



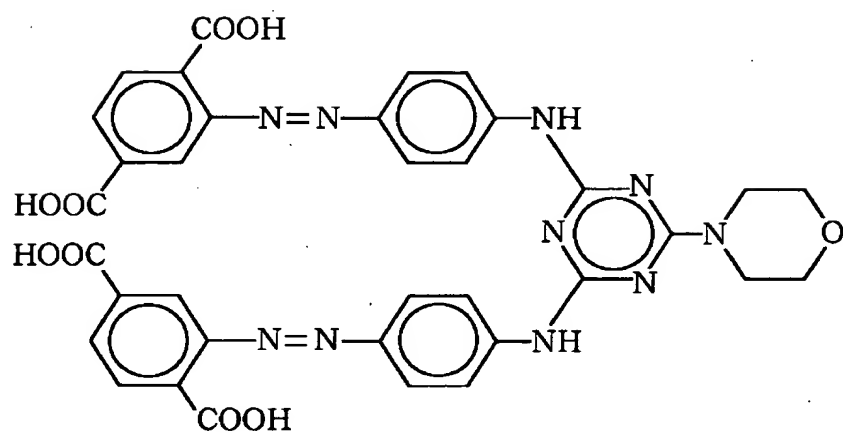
染料 8



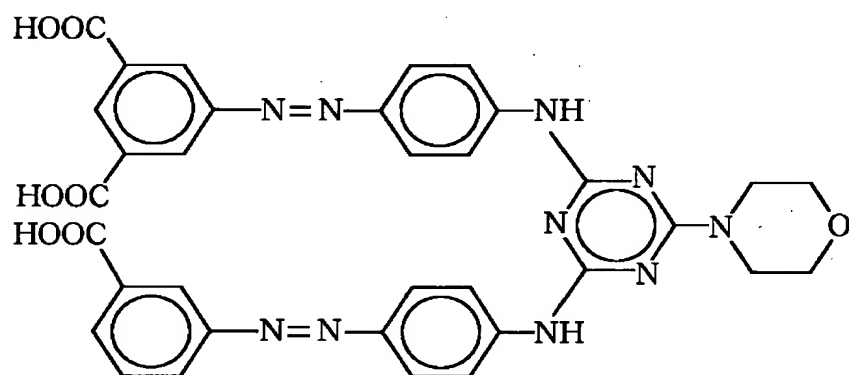
【 0 0 3 3 】

【化 1 3】

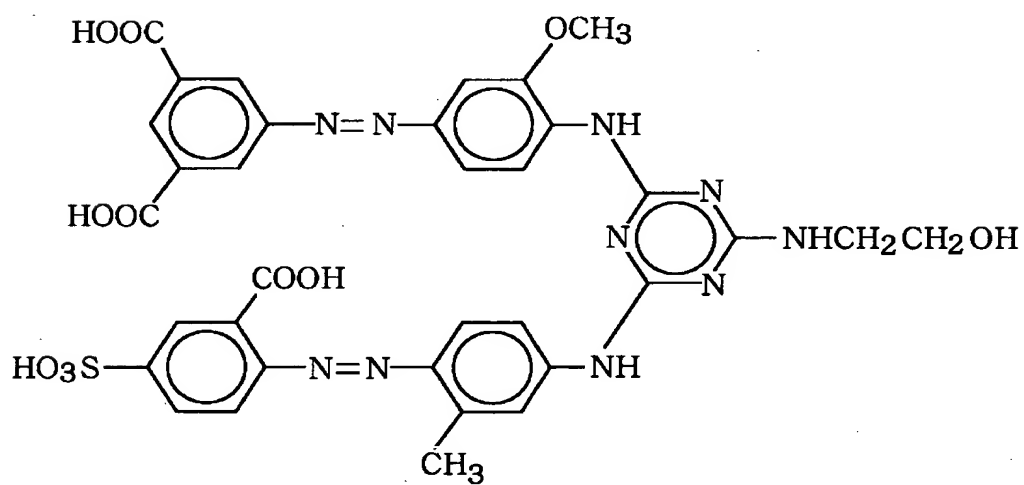
染料 9



染料 10



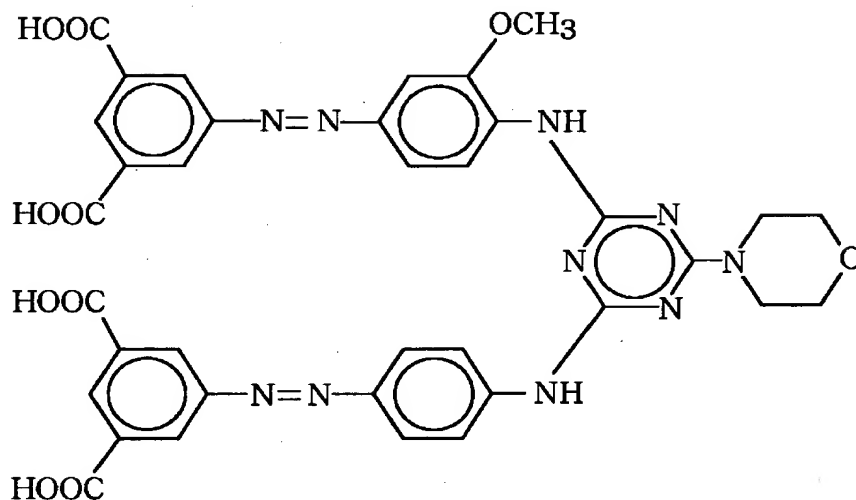
染料 11



【 0 0 3 4 】

## 【化 1 4】

染料 12



## 【0 0 3 5】

本発明の蛍光インクは、アシッドレッド 52 の含有量が、インク全量に対して 0.1～0.4 重量%であるが、より好ましくはインク全量に対して 0.2～0.3 重量%となる範囲で使用する。一般的に、蛍光染料においては、染料濃度が少ない場合は勿論、ある規定濃度以上となると蛍光が弱くなるといった現象が知られており、強い蛍光強度を発現させることのできる濃度領域がある。この現象について、図に従って、被記録材が紙である場合を例にとって説明する。先ず、図 8 及び 9 に示したように、インクが紙上に着弾した場合に、紙上の蛍光色材が少ない場合は、蛍光強度が十分に高くない。一方、図 10 に示したように、紙面上に蛍光色材が適当な量で存在した状態にあれば、強い蛍光強度が得られる。しかし、図 11 に示したように、蛍光色材が紙面上に大量に存在すると、色材分子同士の相互作用（凝集や会合等）の発生割合が増加していき、蛍光発色性が不十分となり、蛍光強度の低下を引き起こすと考えられる。本発明で使用するアシッドレッド 52 の場合も同様であり、その含有量がインク全量に対して上記の範囲を外れた場合、例えば、インク全量に対して 0.1% よりも少ない場合、或いは 0.4% よりも多い場合は、十分な蛍光強度を得ることができなかった。

## 【 0 0 3 6 】

更に、アシッドレッド52と、上記に挙げたような種々の直接染料から選択して併用させて本発明のインクとした場合に、インクに十分な蛍光色を発現させるためには、併用する直接染料の含有量を、インク全体に対して0.15～0.4重量%とし、且つ、アシッドレッド52に対し、その含有比率が1.6重量倍以下の範囲となるようにすることを要する。より好ましくは、アシッドレッド52に対して1.4重量倍以下の範囲で直接染料を含有させることが好ましい。上記の範囲を外れた場合、例えば、併用させる直接染料の総含有量がインク全体に対して0.15重量%未満と少量である場合は、印字物が水に触れた時、その内容も消えてしまい、印字した内容を十分に読取れるだけの効果が得られない。又、含有量がインク全体に対して0.4重量%を超える場合、印字物の耐水性は十分に満足することができるものの、蛍光強度を急激に低下させる。

## 【 0 0 3 7 】

これは、図12に示すように、アシッドレッド52と併用する色材が適量である場合には、併用色材は、紙のセルロース繊維に吸着している割合が多く、アシッドレッド52の蛍光性をあまり阻害しないか、図13に示したように、適量以上に併用色材を混入すると、セルロース繊維に吸着できない遊離の併用色材が多量に存在する状態となり、これがアシッドレッド52の蛍光性を急激に低下させているものと考えられる。又、アシッドレッド52に対する直接染料の混合割合が1.6重量倍よりも多い場合も同様に、本発明の目的の1つである印字物の耐水性は十分に満足することはできるものの、蛍光強度を急激に低下させることが起こる。

## 【 0 0 3 8 】

次に、上記で説明した染料と共に本発明のインクを構成する水性液媒体について説明する。本発明で使用する水性液媒体としては、水を主成分とすることが好ましく、又、インク中の水の含有量はインク全重量に対して、10～95重量%、好ましくは25～93重量%、より好ましくは40～90重量%の範囲とすることが望ましい。本発明で使用する水としては、イオン交換水が好ましく用いられる。



又、本発明のインクにおいては、水性液媒体として、水を単独で用いてもよいが、水に水溶性有機溶剤を併用させることによって、本発明の効果をより顕著にすることもできる。

## 【0039】

本発明で利用できる水溶性有機溶剤としては、具体的には、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、*sec*-ブチルアルコール、*tert*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、*n*-ペンタノール等の炭素数1～5のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトン又はケトアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のオキシエチレン又はオキシプロピレン付加重合体；エチレングリコール、プロピレングリコール、トリメチレングリコール、ブチレングリコール、ペンタンジオール、ヘキシレングリコール等のアルキレン基が2～6個の炭素原子を含むアルキレングリコール類；グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール等のトリオール類；チオジグリコール；ビスヒドロキシエチルスルホン；エチレングリコールモノメチル（又はエチル、ブチル）エーテル、ジエチレングリコールモノメチル（又はエチル、ブチル）エーテル、トリエチレングリコールモノメチル（又はエチル、ブチル）エーテル等の低級アルキルグリコールエーテル類；トリエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル、テトラエチレングリコールジメチル（又はエチル）エーテル等の低級ジアルキルグリコールエーテル類；モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルカノールアミン類；スルホラン、*N*-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン及び1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等が挙げられる。上記のごとき水溶性有機溶剤は、単独でも或いは混合物としても使用することができる。

## 【0040】

これらの水溶性有機溶剤のインク中の含有量は、一般的には、インクの全重量に対して合計して50重量%以下、好ましくは5～40重量%、より好ましくは10～30重量%の範囲とすることが望ましい。

更に、上記に挙げた中でも、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、チオジグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、1, 2, 6-ヘキサントリオール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール及びビスヒドロキシエチルスルホン等の水溶性有機溶剤を使用することが特に好適である。

#### 【0041】

本発明のインク中には上記成分の他、必要に応じて、尿素、チオ尿素又は尿素誘導体や、インクに所望の性能を与えるための、pH調整剤、粘度調整剤、防腐剤、酸化防止剤、蒸発促進剤、防錆剤、防カビ剤及びキレート化剤等の添加剤を配合してもよい。

#### 【0042】

以上のようにして構成される本発明の蛍光インクは、通常の文具用のインクとしても用いることができるが、インクジェット記録で用いられる際に、特に効果的である。インクジェット記録方法としては、インクに力学的エネルギーを作用させて液滴を吐出する記録方法、及びインクに熱エネルギーを加えてインクの発泡により液滴を吐出するインクジェット記録方法があり、それらのインクジェット記録方法に本発明の蛍光インクは特に好適である。

#### 【0043】

次に、上記した本発明の蛍光インクを用いて記録を行うのに好適な、本発明のインクジェット記録装置の一例を以下に説明する。まず、熱エネルギーを利用したインクジェット記録装置の主要部であるヘッド構成の一例を、図1及び図2に示す。図1は、インク流路に沿ったヘッド13の断面図であり、図2は、図1のA-B線での切断面図である。

#### 【0044】

ヘッド13は、インクを通す流路（ノズル）14を有するガラス、セラミック、シリコン又はプラスチック板等と、発熱素子基板15とを接着して得られる。

発熱素子基板 15 は、酸化シリコン、窒化シリコン、炭化シリコン等で形成される保護層 16、アルミニウム、金、アルミニウム-銅合金等で形成される電極 17-1 及び 17-2、 $\text{HfB}_2$ 、 $\text{TaN}$ 、 $\text{TaAl}$  等の高融点材料から形成される発熱抵抗体層 18、熱酸化シリコン、酸化アルミニウム等で形成される蓄熱層 19、シリコン、アルミニウム、窒化アルミニウム等の放熱性のよい材料で形成される基板 20 よりなっている。

## 【0045】

上記ヘッド 13 の電極 17-1 及び 17-2 にパルス状の電気信号が印加されると、発熱素子基板 15 の n で示される領域が急速に発熱し、この表面に接しているインク 21 に気泡が発生し、その圧力でメニスカス 23 が突出し、インク 21 がヘッドのノズル 14 を通して吐出し、吐出オリフィス 22 よりインク小滴 24 となり、被記録材 25 に向かって飛翔する。図 3 には、図 1 に示したヘッドを多数並べたマルチヘッドの一例の外観図を示す。このマルチヘッドは、マルチノズル 26 を有するガラス板 27 と、図 1 に説明したものと同一ような発熱ヘッド 28 を接着して作られている。

## 【0046】

図 4 に、このヘッドを組み込んだインクジェット記録装置の一例を示す。図 4 において、61 はワイピング部材としてのブレードであり、その一端はブレード保持部材によって保持固定されており、カンチレバーの形態をなす。ブレード 61 は記録ヘッド 65 による記録領域に隣接した位置に配置され、又、本例の場合、記録ヘッド 65 の移動経路中に突出した形態で保持される。

## 【0047】

62 は、記録ヘッド 65 の突出口面のキャップであり、ブレード 61 に隣接するホームポジションに配置され、記録ヘッド 65 の移動方向と垂直な方向に移動して、インク吐出口面と当接し、キャッピングを行う構成を備える。更に、63 は、ブレード 61 に隣接して設けられるインク吸収体であり、ブレード 61 と同様、記録ヘッド 65 の移動経路中に突出した形態で保持される。上記ブレード 61、キャップ 62 及びインク吸収体 63 によって吐出回復部 64 が構成され、ブレード 61 及びインク吸収体 63 によって、吐出口面の水分や塵埃等の除去が行

われる。

【 0 0 4 8 】

6 5 は、吐出エネルギー発生手段を有し、吐出口を配した吐出口面に対向する被記録材にインクを吐出して記録を行う記録ヘッド、6 6 は、記録ヘッド 6 5 を搭載して記録ヘッド 6 5 の移動を行うためのキャリッジである。キャリッジ 6 6 は、ガイド軸 6 7 と摺動可能に係合し、キャリッジ 6 6 の一部は、モーター 6 8 によって駆動されるベルト 6 9 と接続（不図示）している。これによりキャリッジ 6 6 は、ガイド軸 6 7 に沿った移動が可能となり、記録ヘッド 6 5 による記録領域及びその隣接した領域の移動が可能となる。

【 0 0 4 9 】

5 1 は、被記録材を挿入するための紙給部、5 2 は不図示のモーターにより駆動される紙送りローラーである。これらの構成により、記録ヘッド 6 5 の吐出口面と対向する位置へ被記録材が給紙され、記録が進行するにつれて排紙ローラー 5 3 を配した排紙部へ排紙される。以上の構成において、記録ヘッド 6 5 が記録終了してホームポジションへ戻る際、吐出回復部 6 4 のキャップ 6 2 は記録ヘッド 6 5 の移動経路から退避しているが、ブレード 6 1 は移動経路中に突出している。その結果、記録ヘッド 6 5 の吐出口がワイピングされる。

【 0 0 5 0 】

尚、キャップ 6 2 が記録ヘッド 6 5 の吐出面に当接してキャッピングを行う場合、キャップ 6 2 は記録ヘッドの移動経路中に突出するように移動する。記録ヘッド 6 5 がホームポジションから記録開始位置へ移動する場合、キャップ 6 2 及びブレード 6 1 は、上記したワイピングの時の位置と同一の位置にある。この結果、この移動においても記録ヘッド 6 5 の吐出口面はワイピングされる。上述の記録ヘッドのホームポジションへの移動は、記録終了時や吐出回復時ばかりでなく、記録ヘッドが記録のために記録領域を移動する間に所定の間隔で記録領域に隣接したホームポジションへ移動し、この移動に伴って上記ワイピングが行われる。

【 0 0 5 1 】

図 5 は、記録ヘッドにインク供給部材、例えば、チューブを介して供給される

インクを収容したインクカートリッジの一例を示す図である。ここで40は、供給用インクを収納したインク収容部、例えば、インク袋であり、その先端にはゴム製の栓42が設けられている。この栓42に針（不図示）を挿入することにより、インク袋40中のインクをヘッドに供給可能にする。44は、廃インクを受容するインク吸収体である。インク収容部としてはインクとの接液面がポリオレフィン、特にポリエチレンで形成されているものが好ましい。

## 【0052】

本発明のインクジェット記録装置は、上述のようにヘッドとインクカートリッジとが別体となったものに限らず、図6に示すような、それらが一体になったものも好ましい形態である。図6において、70は記録ユニットであり、この中にはインクを収容したインク収容部、例えば、インク吸収体が収納されており、かかるインク吸収体中のインクが、複数オリフィスを有するヘッド部71からインク滴として吐出される構成になっている。インク吸収体の材料としては、ポリウレタンを用いることが好ましい。又、インク吸収体を用いず、インク収容部が内部にバネ等を仕込んだインク袋であるような構造でもよい。72は、カートリッジ内部を大気に連通させるための大気連通口である。この記録ユニット70は図4に示す記録ヘッド65に換えて用いられるものであって、キャリッジ66に対して着脱自在になっている。

## 【0053】

次に、力学的エネルギーを利用したインクジェット記録装置の好ましい一例としては、複数のノズルを有するノズル形成基板と、ノズルに対向して配置される圧電材料と導電材料からなる圧力発生素子と、この圧力発生素子の周囲を満たすインクを備え、印加電圧により圧力発生素子を変位させ、インクの小液滴をノズルから吐出させるオンデマンドインクジェット記録ヘッドを挙げることができる。その記録装置の主要部である記録ヘッドの構成の一例を図7に示す。

## 【0054】

ヘッドは、インク室（不図示）に連通したインク流路80と、所望の体積のインク滴を吐出するためのオリフィスプレート81と、インクに直接圧力を作用させる振動板82と、この振動板82に接合され、電気信号により変位する圧電素

子 8 3 と、オリフィスプレート 8 1、振動板 8 2 等を指示固定するための基板 8 4 とから構成されている。

#### 【 0 0 5 5 】

図 7 において、インク流路 8 0 は、感光性樹脂等で形成され、オリフィスプレート 8 1 は、ステンレス、ニッケル等の金属に、電鍍やプレス加工による穴あけ等により吐出口 8 5 が形成されており、振動板 8 2 は、ステンレス、ニッケル、チタン等の金属フィルム及び高弾性樹脂フィルム等で形成され、圧電素子 8 3 は、チタン酸バリウム、P Z T 等の誘電体材料で形成される。以上のような構成の記録ヘッドは、圧電素子 8 3 にパルス状の電圧を与え、歪み応力を発生させ、そのエネルギーが圧電素子 8 3 に接合された振動板を変形させ、インク流路 8 0 内のインクを垂直に加圧し、インク滴（不図示）をオリフィスプレート 8 1 の吐出口 8 5 より吐出して記録を行うように動作する。このような記録ヘッドは、図 4 に示したものと同様なインクジェット記録装置に組み込んで使用される。インクジェット記録装置の細部の動作は、先述と同様に行うもので差しつかえない。

#### 【 0 0 5 6 】

##### 【実施例】

次に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の記載で % とあるものは、特に断りのない限り重量基準である。

夫々のインクについて下記の成分を混合及び溶解した後、更に、ポアサイズが  $0.2\mu\text{m}$  のメンブレンフィルターにて加圧ろ過し、本発明の実施例及び実施例のインクを調製した。実施例及び実施例のインクを構成する色材について、表 1 及び 2 にまとめて示した。

#### 【 0 0 5 7 】

##### 実施例 1

・アシッドレッド 5 2	0. 1 %
・ダイレクトイエロー 1 4 2	0. 1 5 %
・チオジグリコール	1 0. 0 %
・グリセリン	7. 5 %
・純水	8 2. 2 5 %

【 0 0 5 8 】

実施例 2

・ アシッドレッド 5 2	0 . 2 %
・ ダイレクトレッド 2 2 7	0 . 3 %
・ 2 - ピロリドン	7 . 0 %
・ エタノール	5 . 0 %
・ 尿素	7 . 0 %
・ 純水	8 0 . 5 %

【 0 0 5 9 】

実施例 3

・ アシッドレッド 5 2	0 . 2 5 %
・ ダイレクトレッド 8 0	0 . 1 %
・ ダイレクトイエロー 8 6	0 . 0 5 %
・ グリセリン	7 . 5 %
・ ジエチレングリコール	5 . 0 %
・ イソプロピレングリコール	3 . 0 %
・ 純水	8 4 . 1 %

【 0 0 6 0 】

実施例 4

・ アシッドレッド 5 2	0 . 2 5 %
・ ダイレクトレッド 8 0	0 . 1 5 %
・ ダイレクトイエロー 8 6	0 . 1 5 %
・ チオジグリコール	1 0 . 0 %
・ グリセリン	7 . 5 %
・ 純水	8 1 . 9 5 %

【 0 0 6 1 】

実施例 5

・ アシッドレッド 5 2	0 . 2 5 %
・ ダイレクトレッド 2 2 7	0 . 3 5 %

・チオジグリコール	1 0 . 0 %
・グリセリン	7 . 5 %
・トリエチレングリコール	3 . 0 %
・純水	7 8 . 9 %

【 0 0 6 2 】

実施例 6

・アシッドレッド 5 2	0 . 2 5 %
・ダイレクトレッド 2 2 7	0 . 4 %
・エチレングリコール	8 . 0 %
・グリセリン	6 . 0 %
・トリエチレングリコール	3 . 0 %
・エタノール	5 . 0 %
・純水	7 7 . 3 5 %

【 0 0 6 3 】

実施例 7

・アシッドレッド 5 2	0 . 3 %
・ダイレクトイエロー 1 3 2	0 . 2 5 %
・ダイレクトブルー 1 9 9	0 . 0 5 %
・グリセリン	7 . 5 %
・ジエチレングリコール	5 . 0 %
・イソプロピレングリコール	3 . 0 %
・純水	8 3 . 9 %

【 0 0 6 4 】

実施例 8

・アシッドレッド 5 2	0 . 4 %
・ダイレクトブルー 1 9 9	0 . 1 6 %
・チオジグリコール	1 0 . 0 %
・グリセリン	7 . 5 %
・トリエチレングリコール	3 . 0 %



・ 純水 7 8 . 9 4 %

【 0 0 6 5 】

実施例 9

・ アシッドレッド 5 2 0 . 2 5 %

・ ダイレクトレッド 8 0 0 . 0 5 %

・ ダイレクトイエロー 8 6 0 . 3 %

・ チオジグリコール 1 0 . 0 %

・ グリセリン 7 . 5 %

・ 純水 8 1 . 9 %

【 0 0 6 6 】

実施例 1 0

・ アシッドレッド 5 2 0 . 2 5 %

・ ダイレクトレッド 8 0 0 . 0 5 %

・ 前記に例示した染料 1 0 . 3 %

・ チオジグリコール 1 0 . 0 %

・ グリセリン 7 . 5 %

・ トリエチレングリコール 3 . 0 %

・ 純水 7 8 . 9 %

【 0 0 6 7 】

実施例 1 1

・ アシッドレッド 5 2 0 . 2 5 %

・ ダイレクトレッド 8 0 0 . 1 %

・ 前記に例示した染料 2 0 . 3 %

・ エチレングリコール 8 . 0 %

・ グリセリン 6 . 0 %

・ トリエチレングリコール 3 . 0 %

・ エタノール 5 . 0 %

・ 純水 7 7 . 3 5 %

【 0 0 6 8 】

実施例 1 2

・ アシッドレッド 5 2	0. 3 %
・ ダイレクトイエロー 1 3 2	0. 2 5 %
・ ダイレクトレッド 8 0	0. 0 5 %
・ グリセリン	7. 5 %
・ ジエチレングリコール	5. 0 %
・ イソプロピレングリコール	3. 0 %
・ 純水	8 3. 9 %

【 0 0 6 9 】

実施例 1 3

・ アシッドレッド 5 2	0. 4 %
・ ダイレクトイエロー 1 4 2	0. 1 6 %
・ チオジグリコール	1 0. 0 %
・ グリセリン	7. 5 %
・ トリエチレングリコール	3. 0 %
・ 純水	7 8. 9 4 %

【 0 0 7 0 】

実施例 1 4

・ アシッドレッド 5 2	0. 1 %
・ 前記に例示した染料 1	0. 1 5 %
・ チオジグリコール	1 0. 0 %
・ グリセリン	7. 5 %
・ 純水	8 2. 2 5 %

【 0 0 7 1 】

実施例 1 5

・ アシッドレッド 5 2	0. 2 %
・ 前記に例示した染料 3	0. 3 %
・ 2 - ピロリドン	7. 0 %
・ エタノール	5. 0 %

・ 尿素	7. 0 %
・ 純水	8 0. 5 %

【 0 0 7 2 】

実施例 1 6

・ アシッドレッド 5 2	0. 2 5 %
・ 前記に例示した染料 1	0. 1 %
・ 前記に例示した染料 2	0. 0 5 %
・ グリセリン	7. 5 %
・ ジエチレングリコール	5. 0 %
・ イソプロピレングリコール	3. 0 %
・ 純水	8 4. 1 %

【 0 0 7 3 】

実施例 1 7

・ アシッドレッド 5 2	0. 2 5 %
・ 前記に例示した染料 1	0. 3 %
・ チオジグリコール	1 0. 0 %
・ グリセリン	7. 5 %
・ 純水	8 1. 9 5 %

【 0 0 7 4 】

実施例 1 8

・ アシッドレッド 5 2	0. 2 5 %
・ 前記に例示した染料 2	0. 3 5 %
・ チオジグリコール	1 0. 0 %
・ グリセリン	7. 5 %
・ トリエチレングリコール	3. 0 %
・ 純水	7 8. 9 %

【 0 0 7 5 】

実施例 1 9

・ アシッドレッド 5 2	0. 2 5 %
---------------	----------

・前記に例示した染料 5	0. 4 %
・エチレングリコール	8. 0 %
・グリセリン	6. 0 %
・トリエチレングリコール	3. 0 %
・エタノール	5. 0 %
・純水	7 7. 3 5 %

【 0 0 7 6 】

実施例 2 0

・アシッドレッド 5 2	0. 3 %
・前記に例示した染料 1	0. 1 %
・前記に例示した染料 2	0. 1 %
・前記に例示した染料 7	0. 1 %
・グリセリン	7. 5 %
・ジエチレングリコール	5. 0 %
・イソプロピレングリコール	3. 0 %
・純水	8 3. 9 %

【 0 0 7 7 】

実施例 2 1

・アシッドレッド 5 2	0. 4 %
・前記に例示した染料 2	0. 1 6 %
・チオジグリコール	1 0. 0 %
・グリセリン	7. 5 %
・トリエチレングリコール	3. 0 %
・純水	7 8. 9 4 %

【 0 0 7 8 】

【表 1】

表 1 : 実施例のインクの色材組成

	C.I.アヅドレッド 52 (重量%)	併用した染料		併用染料量 : アヅドレッド 52 量
		種類	含有量(重量%)	
実施例 1	0.1	ダイレクトイエロー 142	0.15	1.5
実施例 2	0.2	ダイレクトレッド 227	0.3	1.5
実施例 3	0.25	ダイレクトレッド 80 ダイレクトイエロー 86	0.1 0.05	0.6
実施例 4	0.25	ダイレクトレッド 80 ダイレクトイエロー 86	0.15 0.15	1.2
実施例 5	0.25	ダイレクトレッド 227	0.35	1.4
実施例 6	0.25	ダイレクトレッド 227	0.4	1.6
実施例 7	0.3	ダイレクトイエロー 132 ダイレクトブルー 199	0.25 0.05	1.0
実施例 8	0.4	ダイレクトブルー 199	0.16	0.4
実施例 9	0.25	ダイレクトレッド 80 ダイレクトイエロー 86	0.05 0.3	1.4
実施例 10	0.25	ダイレクトレッド 80 前記例示染料 1	0.05 0.3	1.4
実施例 11	0.25	ダイレクトレッド 80 前記例示染料 2	0.1 0.3	1.6
実施例 12	0.3	ダイレクトイエロー 132 ダイレクトレッド 80	0.25 0.05	1.0
実施例 13	0.4	ダイレクトイエロー 142	0.16	0.4
実施例 14	0.1	前記例示染料 1	0.15	1.5
実施例 15	0.2	前記例示染料 3	0.3	1.5
実施例 16	0.25	前記例示染料 1 前記例示染料 2	0.1 0.05	0.6
実施例 17	0.25	前記例示染料 1	0.3	1.2
実施例 18	0.25	前記例示染料 2	0.35	1.4
実施例 19	0.25	前記例示染料 5	0.4	1.6
実施例 20	0.3	前記例示染料 1 前記例示染料 2 前記例示染料 7	0.1 0.1 0.1	1.0
実施例 21	0.4	前記例示染料 2	0.16	0.4

【 0 0 7 9 】

比較例 1

・ アシッドレッド 5 2	0 . 3 %
・ チオジグリコール	1 0 . 0 %
・ グリセリン	7 . 5 %
・ 純水	8 2 . 2 %

【 0 0 8 0 】

比較例 2

・ アシッドレッド 5 2	0 . 2 %
・ ソルベントグリーン 7	0 . 3 %
・ グリセリン	7 . 5 %
・ ジエチレングリコール	5 . 0 %
・ イソプロピレングリコール	3 . 0 %
・ 純水	8 4 . 0 %

【 0 0 8 1 】

比較例 3

・ アシッドレッド 5 2	0 . 3 %
・ アシッドイエロー 2 3	0 . 2 5 %
・ グリセリン	7 . 5 %
・ ジエチレングリコール	5 . 0 %
・ イソプロピレングリコール	3 . 0 %
・ 純水	8 3 . 9 5 %

【 0 0 8 2 】

比較例 4

・ アシッドレッド 5 2	0 . 0 8 %
・ ダイレクトイエロー 1 4 2	0 . 1 5 %
・ チオジグリコール	1 0 . 0 %
・ グリセリン	7 . 5 %
・ 純水	8 2 . 2 7 %

【 0 0 8 3 】

## 比較例 5

・アシッドレッド 5 2	0. 3 %
・ダイレクトレッド 8 0	0. 0 5 %
・ダイレクトイエロー 8 6	0. 0 5 %
・グリセリン	7. 5 %
・ジエチレングリコール	5. 0 %
・イソプロピレングリコール	3. 0 %
・純水	8 4. 1 %

【 0 0 8 4 】

## 比較例 6

・アシッドレッド 5 2	0. 2 5 %
・ダイレクトイエロー 1 3 2	0. 4 5 %
・エチレングリコール	8. 0 %
・グリセリン	6. 0 %
・トリエチレングリコール	3. 0 %
・エタノール	5. 0 %
・純水	7 7. 3 %

【 0 0 8 5 】

## 比較例 7

・アシッドレッド 5 2	0. 4 5 %
・ダイレクトイエロー 1 3 2	0. 3 %
・グリセリン	7. 5 %
・ジエチレングリコール	5. 0 %
・イソプロピレングリコール	3. 0 %
・純水	8 3. 7 5 %

【 0 0 8 6 】

## 比較例 8

・アシッドレッド 5 2	0. 2 5 %
・ダイレクトレッド 2 2 7	0. 5 %

・チオジグリコール	1 0 . 0 %
・グリセリン	7 . 5 %
・トリエチレングリコール	3 . 0 %
・純水	7 8 . 7 5 %

【 0 0 8 7 】

比較例 9

・アシッドレッド 5 2	0 . 1 %
・ダイレクトイエロー 1 4 2	0 . 1 %
・ジエチレングリコール	8 . 0 %
・グリセリン	6 . 0 %
・トリエチレングリコール	3 . 0 %
・エタノール	5 . 0 %
・純水	7 7 . 8 %

【 0 0 8 8 】

比較例 1 0

・アシッドレッド 5 2	0 . 2 %
・ダイレクトレッド 2 2 7	0 . 3 5 %
・2 - ピロリドン	7 . 0 %
・エタノール	5 . 0 %
・尿素	7 . 0 %
・純水	8 0 . 4 5 %

【 0 0 8 9 】

比較例 1 1

・アシッドレッド 5 2	0 . 2 5 %
・ダイレクトレッド 8 0	0 . 2 %
・前記に例示した染料 2	0 . 2 5 %
・エチレングリコール	8 . 0 %
・グリセリン	6 . 0 %
・トリエチレングリコール	3 . 0 %



・ エタノール	5. 0 %
・ 純水	7 7. 3 %

【 0 0 9 0 】

比較例 1 2

・ アシッドレッド 5 2	0. 4 5 %
・ ダイレクトイエロー 1 3 2	0. 2 5 %
・ ダイレクトレッド 8 0	0. 0 5 %
・ グリセリン	7. 5 %
・ ジエチレングリコール	5. 0 %
・ イソプロピレングリコール	3. 0 %
・ 純水	8 3. 7 5 %

【 0 0 9 1 】

比較例 1 3

・ アシッドレッド 5 2	0. 0 8 %
・ 前記に例示した染料 1	0. 1 5 %
・ チオジグリコール	1 0. 0 %
・ グリセリン	7. 5 %
・ 純水	8 2. 2 7 %

【 0 0 9 2 】

比較例 1 4

・ アシッドレッド 5 2	0. 2 5 %
・ 前記に例示した染料 1	0. 0 5 %
・ 前記に例示した染料 2	0. 0 5 %
・ グリセリン	7. 5 %
・ ジエチレングリコール	5. 0 %
・ イソプロピレングリコール	3. 0 %
・ 純水	8 4. 1 5 %

【 0 0 9 3 】

比較例 1 5

・ アシッドレッド 5 2	0. 3 %
・ 前記に例示した染料 5	0. 4 5 %
・ エチレングリコール	8. 0 %
・ グリセリン	6. 0 %
・ トリエチレングリコール	3. 0 %
・ エタノール	5. 0 %
・ 純水	7 7. 2 5 %

【 0 0 9 4 】

比較例 1 6

・ アシッドレッド 5 2	0. 4 5 %
・ 前記に例示した染料 7	0. 3 %
・ グリセリン	7. 5 %
・ ジエチレングリコール	5. 0 %
・ イソプロピレングリコール	3. 0 %
・ 純水	8 3. 7 5 %

【 0 0 9 5 】

比較例 1 7

・ アシッドレッド 5 2	0. 2 5 %
・ 前記に例示した染料 2	0. 5 %
・ チオジグリコール	1 0. 0 %
・ グリセリン	7. 5 %
・ トリエチレングリコール	3. 0 %
・ 純水	7 8. 7 5 %

【 0 0 9 6 】

比較例 1 8

・ アシッドレッド 5 2	0. 1 %
・ 前記に例示した染料 9	0. 2 %
・ ジエチレングリコール	8. 0 %
・ グリセリン	6. 0 %

・ トリエチレングリコール	3 . 0 %
・ エタノール	5 . 0 %
・ 純水	7 7 . 7 %

【 0 0 9 7 】

比較例 1 9

・ アシッドレッド 5 2	0 . 2 %
・ 前記に例示した染料 3	0 . 3 5 %
・ 2 - ピロリドン	7 . 0 %
・ エタノール	5 . 0 %
・ 尿素	7 . 0 %
・ 純水	8 0 . 4 5 %

【 0 0 9 8 】

【表 2】

表 2：比較例のインクの色材組成

	C.I.フッドレッド 52 (重量%)	併用染料		併用染料量： フッドレッド 52 量
		種類	含有量(重量%)	
比較例 1	0.3	—	—	—
比較例 2	0.2	ソルベントグリーン 7	0.3	1.5
比較例 3	0.3	アシッドイエロー 23	0.25	0.83
比較例 4	0.08	ダイレクトイエロー 142	0.15	1.88
比較例 5	0.3	ダイレクトレッド 80 ダイレクトイエロー 86	0.05 0.05	0.33
比較例 6	0.25	ダイレクトイエロー 132	0.45	1.8
比較例 7	0.45	ダイレクトイエロー 132	0.3	0.67
比較例 8	0.25	ダイレクトレッド 227	0.5	2.0
比較例 9	0.1	ダイレクトイエロー 142	0.1	1.0
比較例 10	0.2	ダイレクトレッド 227	0.35	1.75
比較例 11	0.25	ダイレクトレッド 80 前記例示染料 2	0.2 0.25	1.8
比較例 12	0.45	ダイレクトイエロー 132 ダイレクトレッド 80	0.25 0.05	0.67
比較例 13	0.08	前記例示染料 1	0.15	1.88
比較例 14	0.25	前記例示染料 1 前記例示染料 2	0.05 0.05	0.4
比較例 15	0.3	前記例示染料 5	0.45	1.5
比較例 16	0.45	前記例示染料 7	0.3	0.67
比較例 17	0.25	前記例示染料 2	0.5	2.0
比較例 18	0.1	前記例示染料 9	0.2	2.0
比較例 19	0.2	前記例示染料 3	0.35	1.75

【0 0 9 9】

【評価】

次に、上記の実施例 1～21 及び比較例 1～19 のインクを用いて、下記評価

を行った。

（評価 1：耐水性）

記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置 B J C - 4 0 0 0（キヤノン製）を用いて、普通紙（市販の酸性紙）に英数文字を印字し、印字物を 1 時間以上放置後、文字部に水を滴下し、乾燥した後の印字状態を目視にて観察し評価した。その結果を表 3 に示した。

【0 1 0 0】

◎：印字内容がはっきり判別できる。

○：印字物が多少薄い、判別するのに問題のないレベルである。

△：印字物は残るが、内容を判別しづらい。

×：印字物は全く残らず、内容を判別できない。

【0 1 0 1】

（評価 2：蛍光強度）

記録信号に応じた熱エネルギーをインクに付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型マルチ記録ヘッドを有するインクジェット記録装置 B J C - 4 0 0 0（キヤノン製）を用いて、普通紙（市販の酸性紙）に 5 0 % の格子縞パターンを印字し、日本分光（株）社製の蛍光光度計（F P - 7 5 0）を用いて下記の条件のもと蛍光強度を測定した。その結果を下記の基準に従って評価し、表 3 に示した。その際、励起波長を 2 6 3 n m とし、最大蛍光波長での蛍光強度を測定し、得られた測定蛍光強度値を、比較例 1 のインクの蛍光強度値を 1 0 0 として標準化し、下記の基準で評価した。

【0 1 0 2】

◎：測定蛍光強度値が 8 0 以上である。

○：測定蛍光強度値が 6 0 ～ 7 9 である。

△：測定蛍光強度値が 5 0 ～ 5 9 である。

×：測定蛍光強度値が 4 9 以下である。

【0 1 0 3】

【表 3】

表 3 - 1 : 実施例の評価結果

	耐水性	蛍光強度
実施例 1	○	○
実施例 2	○	○
実施例 3	○	◎
実施例 4	○	◎
実施例 5	○	◎
実施例 6	○	○
実施例 7	○	◎
実施例 8	○	○
実施例 9	○	◎
実施例 10	◎	◎
実施例 11	◎	○
実施例 12	○	◎
実施例 13	○	○
実施例 14	○	○
実施例 15	◎	◎
実施例 16	○	◎
実施例 17	◎	◎
実施例 18	◎	◎
実施例 19	◎	○
実施例 20	◎	◎
実施例 21	○	○

【 0 1 0 4 】

【表 4】

表 3 - 2 : 比較例の評価結果

	耐水性	蛍光強度
比較例 1	×	—
比較例 2	×	○
比較例 3	×	○
比較例 4	○	△
比較例 5	△	◎
比較例 6	◎	△
比較例 7	○	△
比較例 8	◎	×
比較例 9	△	○
比較例 10	○	△
比較例 11	◎	△
比較例 12	○	△
比較例 13	○	△
比較例 14	△	◎
比較例 15	◎	△
比較例 16	◎	△
比較例 17	◎	×
比較例 18	◎	×
比較例 19	◎	△

【 0 1 0 5 】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、耐水性が良好で蛍光性を有する、特に、良好な色調の赤色蛍光インクが得られる。又、本発明によれば、このインクを搭載したインクユニット、インクカートリッジの提供及び、これを用いたインクジェット記録方法及びインクジェット記録装置により、印字物の耐水性に優れ

る蛍光画像が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す縦断面図である。

【図 2】

インクジェット記録装置のヘッドの一例を示す横断面図である。

【図 3】

図 1 に示したヘッドをマルチ化したヘッドの外観斜視図である。

【図 4】

インクジェット記録装置の一例を示す概略斜視図である。

【図 5】

インクカートリッジの一例を示す縦断面図である。

【図 6】

記録ユニットの一例を示す斜視図である。

【図 7】

インクジェット記録ヘッドの別の構成例を示す概略断面図である。

【図 8】

色材濃度と蛍光強度の程度を説明するための図である。

【図 9】

色材濃度と蛍光強度の程度を説明するための図である。

【図 1 0】

色材濃度と蛍光強度の程度を説明するための図である。

【図 1 1】

別の色材を併用した場合の蛍光強度の程度を説明するための図である。

【図 1 2】

別の色材を併用した場合の蛍光強度の程度を説明するための図である。

【図 1 3】

別の色材を併用した場合の蛍光強度の程度を説明するための図である。

【図 1 4】



別の色材を併用した場合の蛍光強度の程度を説明するための図である。

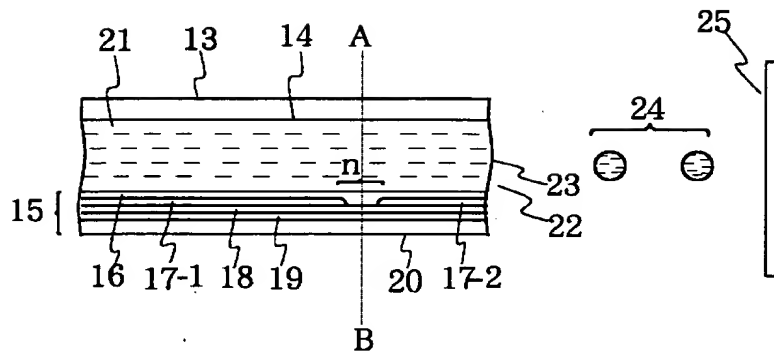
【符号の説明】

- 1 3 : ヘッド
- 1 4 : インク溝
- 1 5 : 発熱ヘッド
- 1 6 : 保護膜
- 1 7 - 1、1 7 - 2 : 電極
- 1 8 : 発熱抵抗体層
- 1 9 : 蓄熱層
- 2 0 : 基板
- 2 1 : インク
- 2 2 : 吐出オリフィス（微細孔）
- 2 3 : メニスカス
- 2 4 : インク小滴
- 2 5 : 被記録材
- 2 6 : マルチ溝
- 2 7 : ガラス板
- 2 8 : 発熱ヘッド
- 4 0 : インク袋
- 4 2 : 栓
- 4 4 : インク吸収体
- 4 5 : インクカートリッジ
- 5 1 : 給紙部
- 5 2 : 紙送りローラー
- 5 3 : 排紙ローラー
- 6 1 : ブレード
- 6 2 : キャップ
- 6 3 : インク吸収体
- 6 4 : 吐出回復部

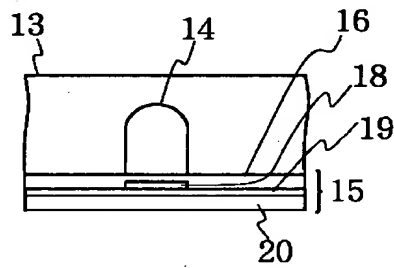
- 6 5 : 記録ヘッド
- 6 6 : キャリッジ
- 6 7 : ガイド軸
- 6 8 : モーター
- 6 9 : ベルト
- 7 0 : 記録ユニット
- 7 1 : ヘッド部
- 7 2 : 大気連通口
- 8 0 : インク流路
- 8 1 : オリフィスプレート
- 8 2 : 振動板
- 8 3 : 圧電素子
- 8 4 : 基板
- 8 5 : 吐出口

【書類名】 図面

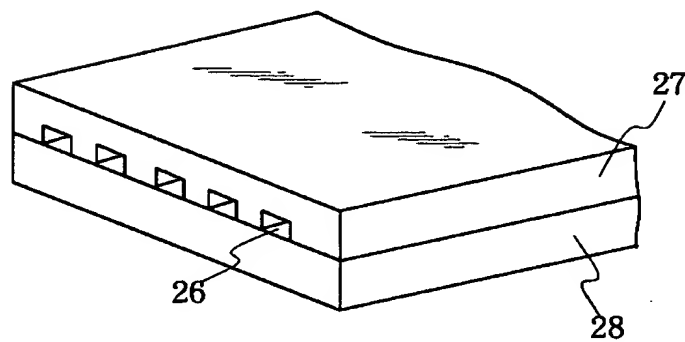
【図 1】



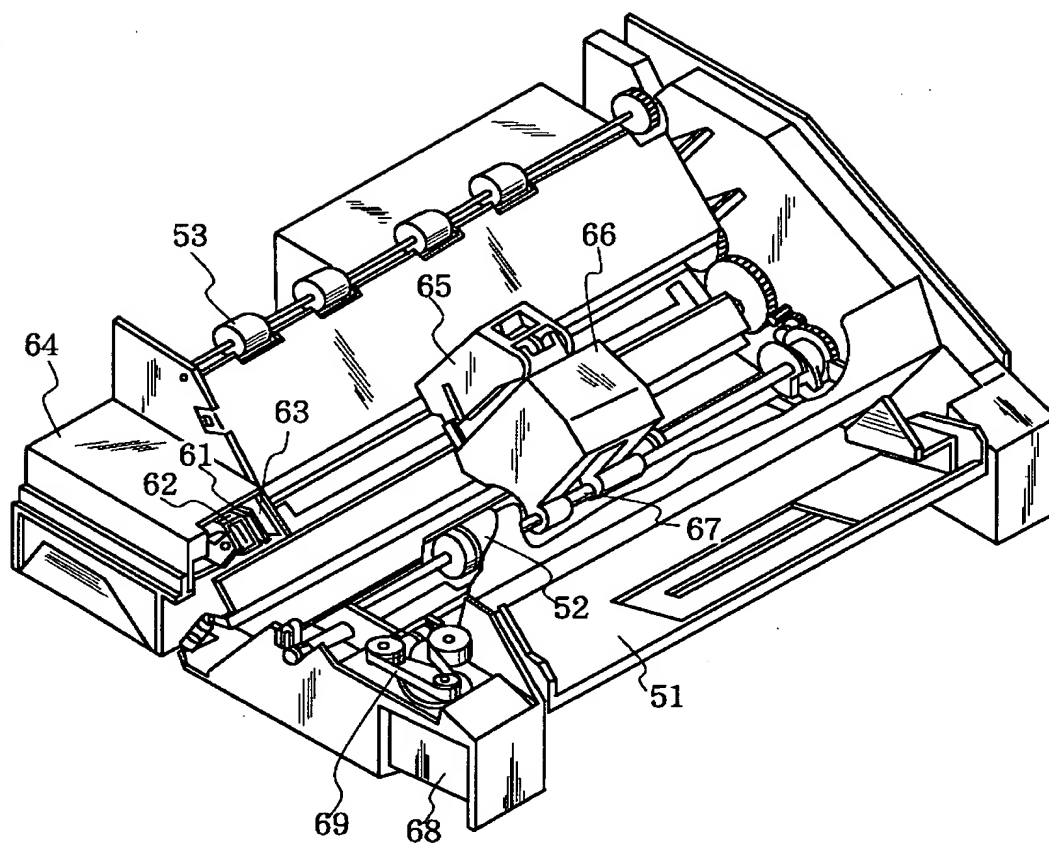
【図 2】



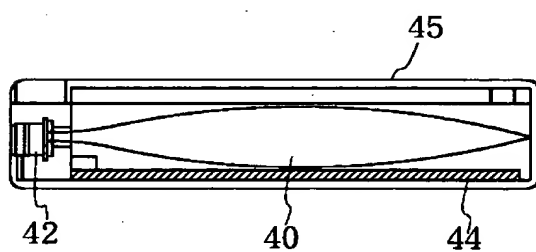
【図 3】



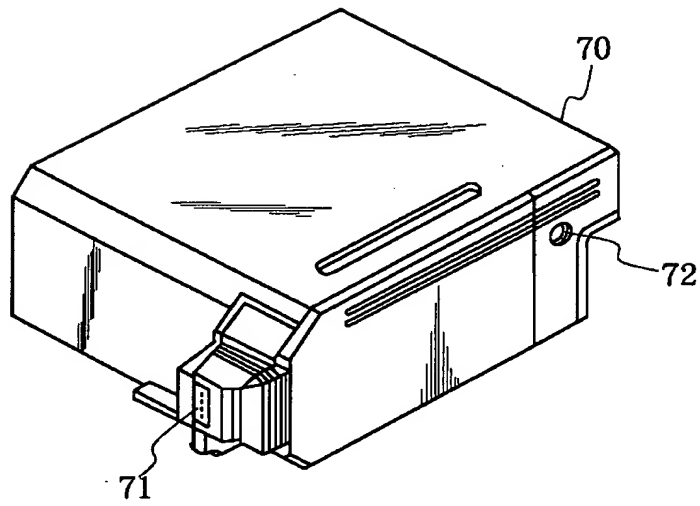
【図 4】



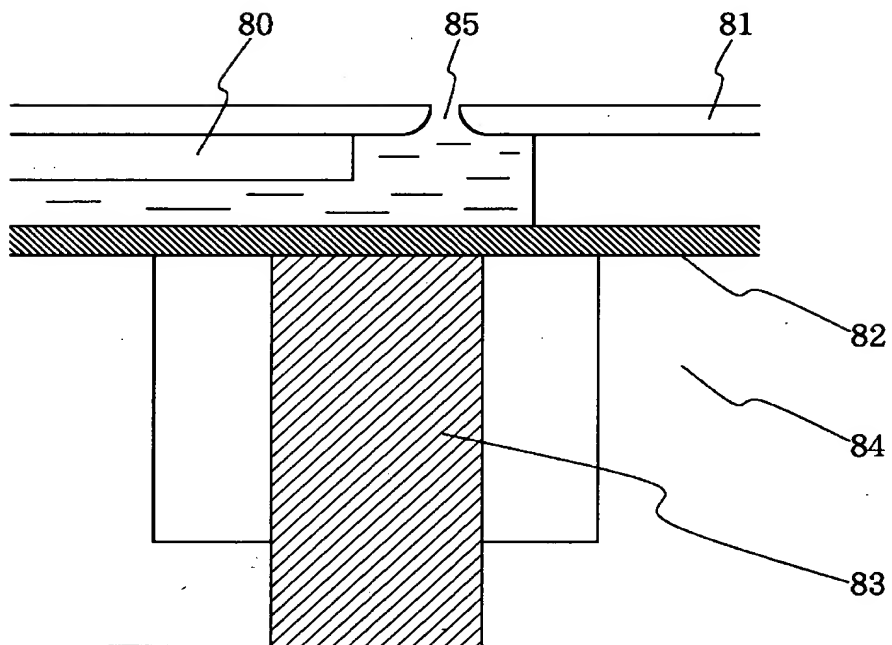
【図 5】



【図 6】

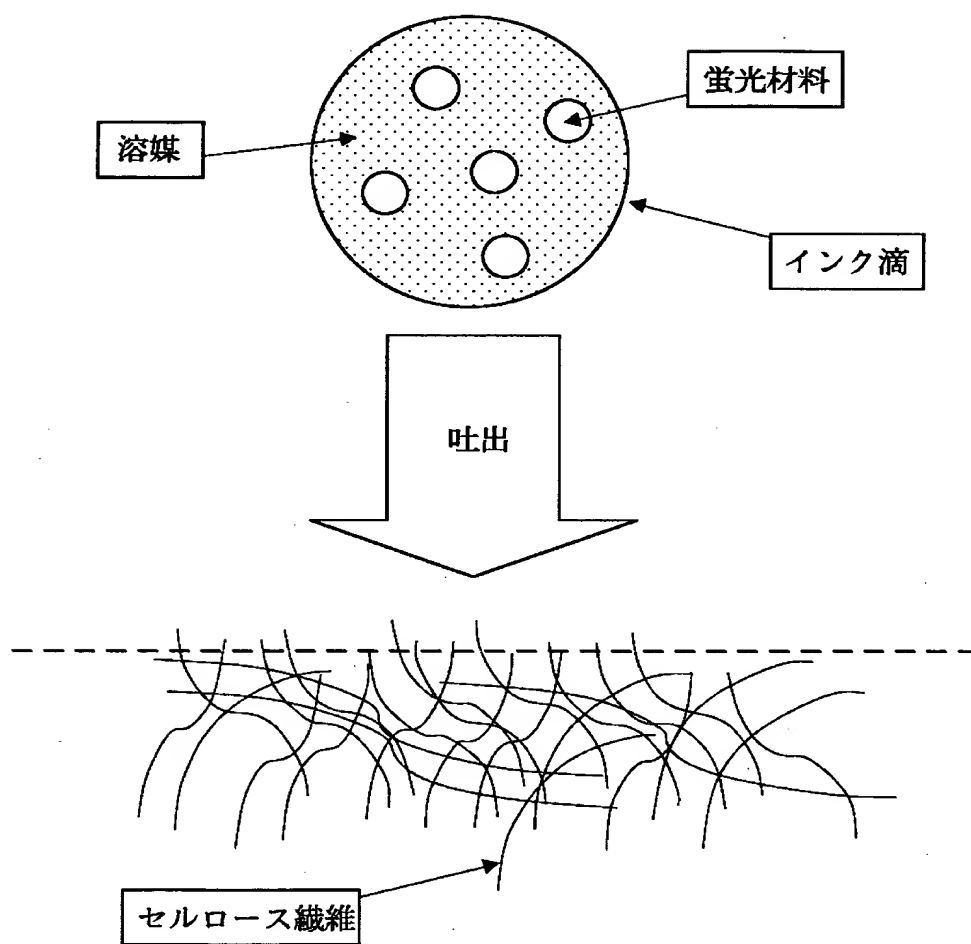


【図 7】



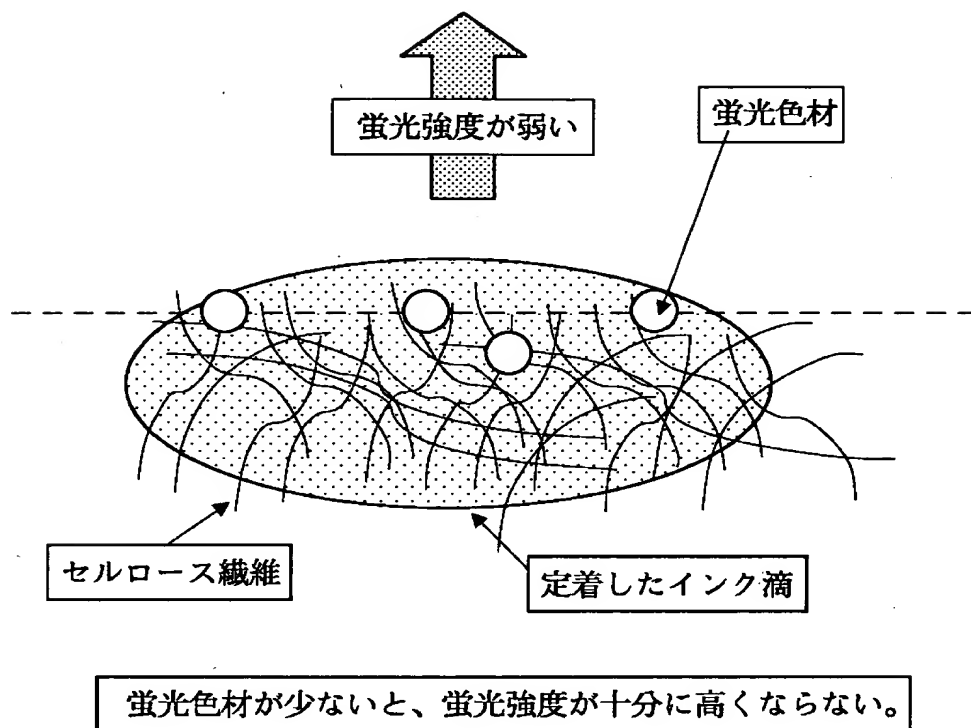
【図 8】

インク滴が被記録材に着弾する前



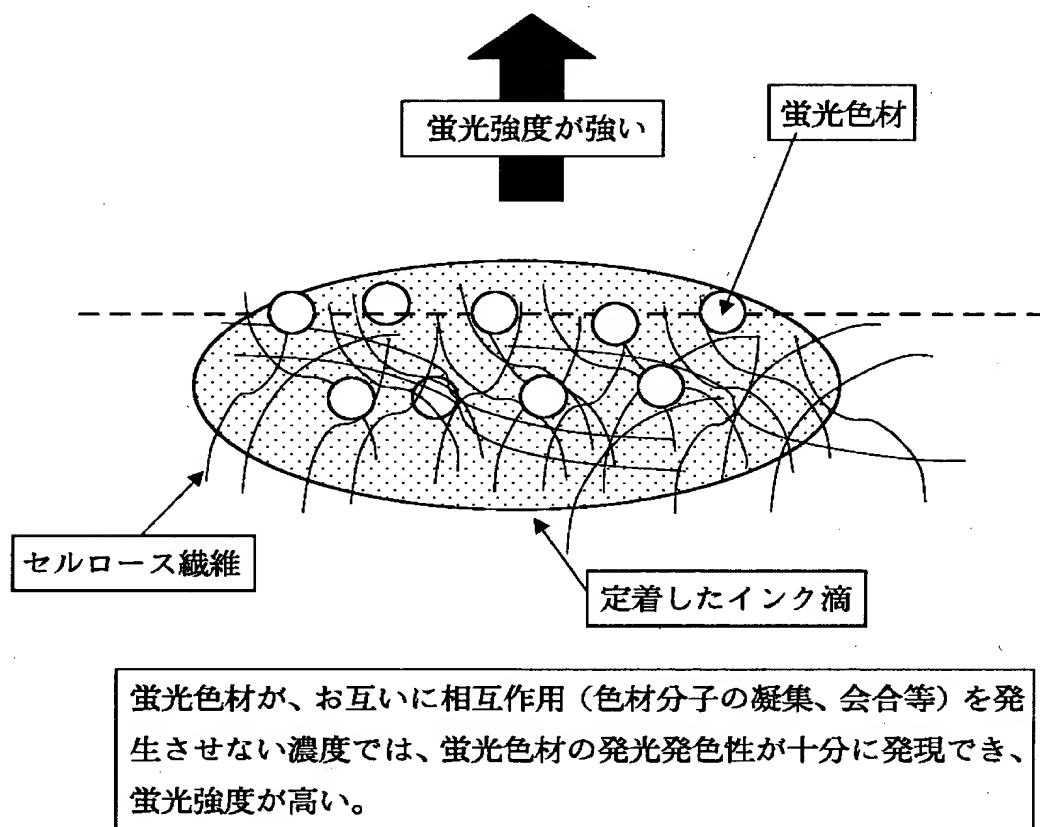
【図 9】

インク滴が被記録材に着弾、及び定着後  
(蛍光色材が少ない場合)



【図 1 0】

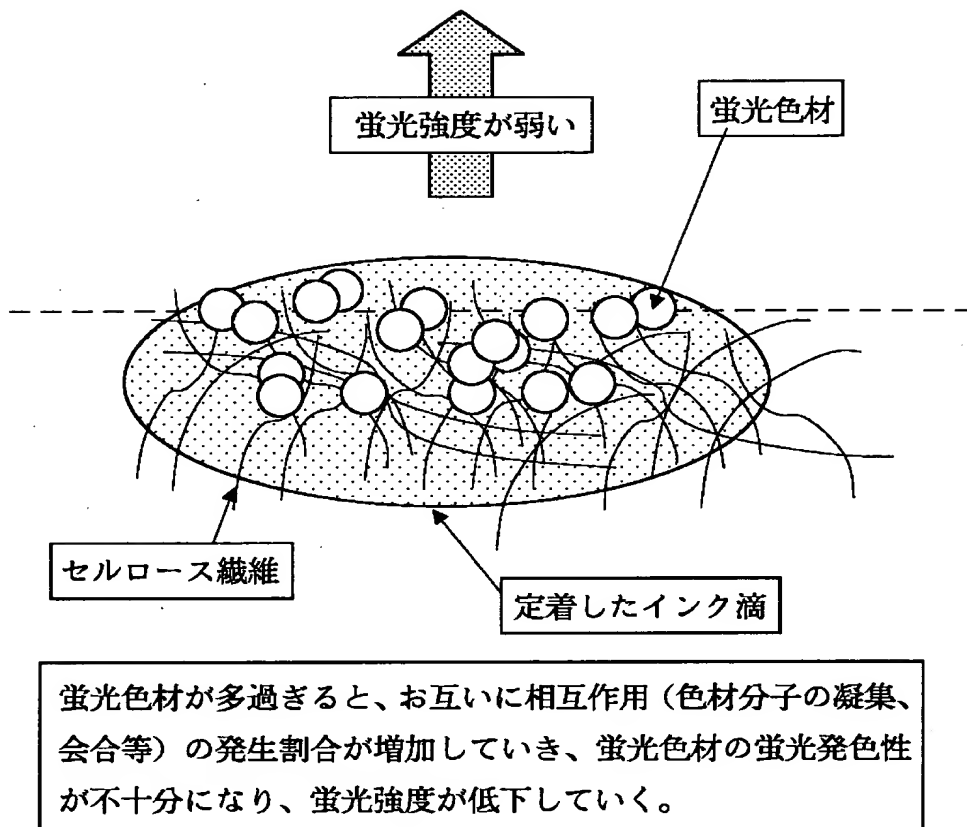
インク滴が被記録材に着弾、及び定着後  
(蛍光色材が適量である場合)





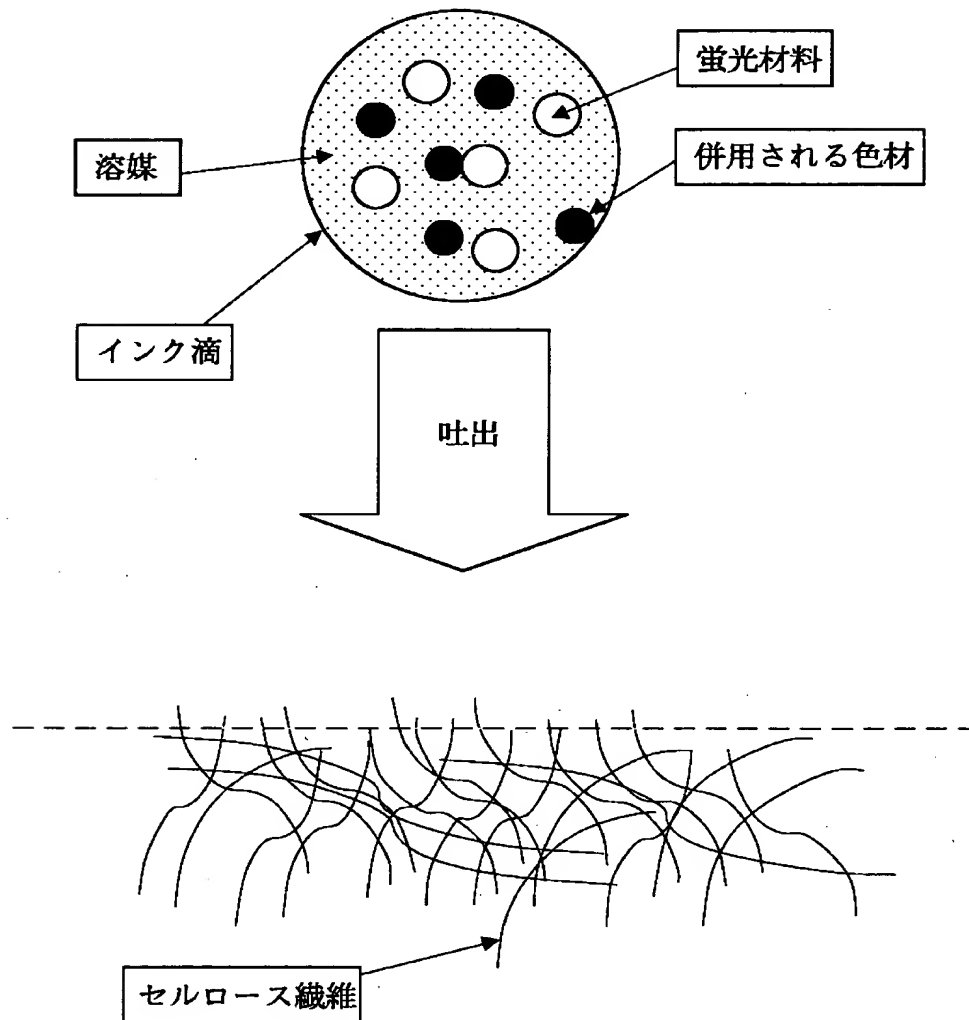
【図 11】

インク滴が被記録材に着弾、及び定着後  
(蛍光色材が多い場合)



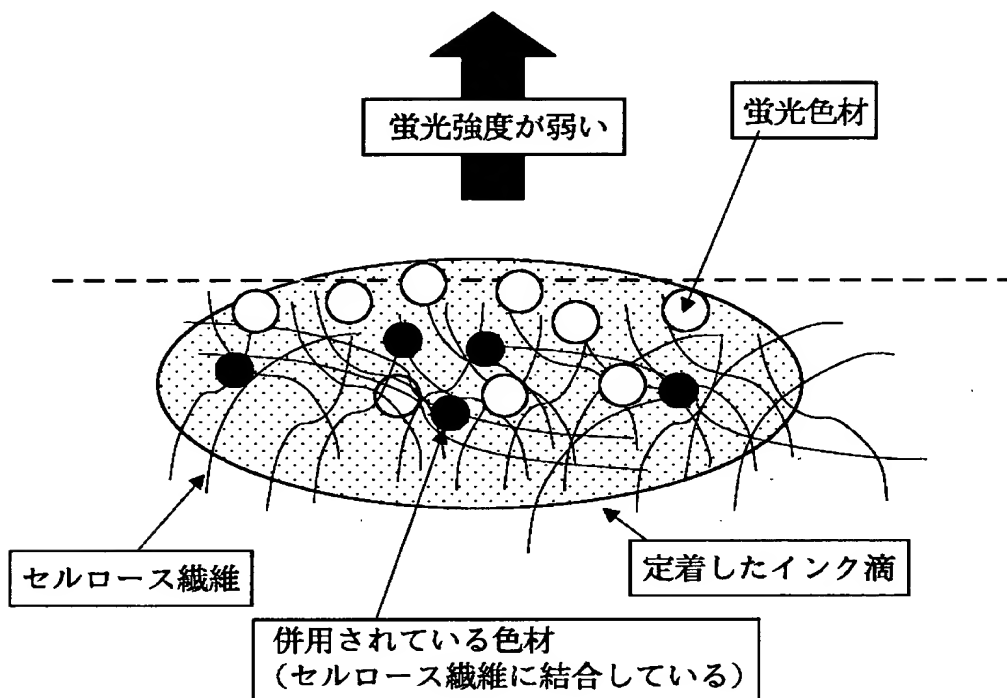
【図 1 2】

インク滴が被記録材に着弾する前  
(併用色材を用いた場合)



【図 1 3】

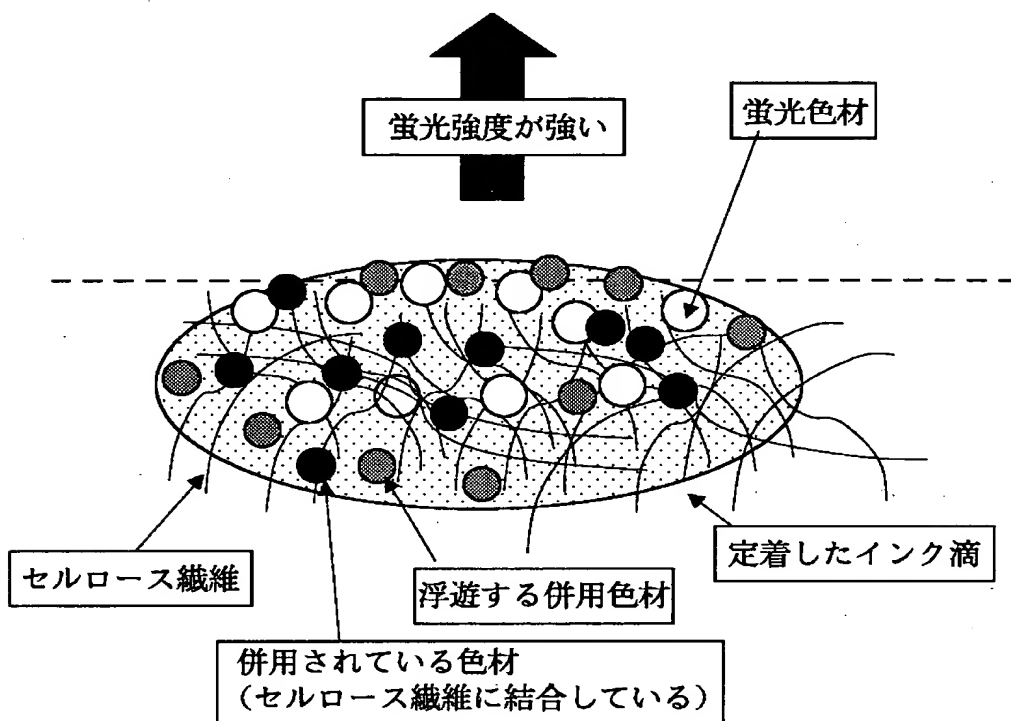
インク滴が被記録材に着弾、及び定着後  
(蛍光色材が適量で、且つ、併用色材が多すぎない場合)



蛍光色材量が蛍光を発現する十分な量で、且つ、併用されるその他の色材量が、セルロース繊維に化学的、物理的な結合を行う量の範囲であると、浮遊する併用色材がなく、蛍光色材の蛍光発色に対し負の効果が少なく、且つ、併用された色材の効果を発現することができる。

【図 14】

インク滴が被記録材に着弾、及び定着後  
(蛍光色材が適量で、且つ、併用色材が多すぎる場合)



蛍光色材量が蛍光を発現する十分な量であっても、併用されるその他の色材量が、セルロース繊維に化学的、物理的な結合を行う量以上含まれると、浮遊する併用色材が存在する状態となるため、蛍光色材の蛍光発色に対し負の効果を生じ、蛍光強度の低下が起こる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 蛍光強度の強い、しかも、耐水性が良好な印字物の形成が可能な蛍光インク、特に赤色蛍光インク、該蛍光インクを用いたインクカートリッジ、記録ユニット、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置の提供。

【解決手段】 少なくとも色材と、これを溶解するための水性液媒体とを有するインクジェット用インクにおいて、色材として、C. I. アシッドレッド52と、少なくとも1種の直接染料とを含み、C. I. アシッドレッド52の含有量がインク全量に対して0.1～0.4重量%であり、直接染料の含有量がインク全量に対して0.15～0.4重量%であり、且つ、アシッドレッド52に対して直接染料が1.6重量倍以下の範囲で含有される蛍光インク、インクカートリッジ、記録ユニット、インクジェット記録方法及びインクジェット記録装置。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2000-320730
受付番号	50001358277
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成 12 年 10 月 25 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000001007
【住所又は居所】	東京都大田区下丸子 3 丁目 30 番 2 号
【氏名又は名称】	キャノン株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100077698
【住所又は居所】	東京都千代田区神田佐久間町三丁目 30 番地 ア コスビル 201 号室 吉田特許事務所
【氏名又は名称】	吉田 勝広

【選任した代理人】

【識別番号】	100098707
【住所又は居所】	東京都千代田区神田佐久間町三丁目 30 番地 ア コスビル 201 号室 吉田特許事務所
【氏名又は名称】	近藤 利英子

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001007]

1. 変更年月日 1990年 8月30日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都大田区下丸子3丁目30番2号  
氏 名 キヤノン株式会社